

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年7月5日 (05.07.2001)

PCT

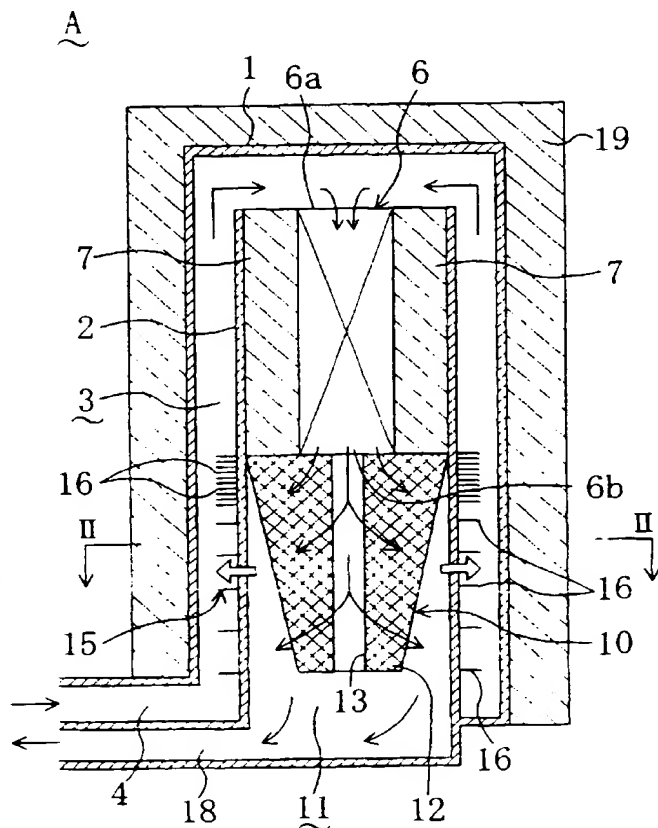
(10) 国際公開番号  
WO 01/47801 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 3/48, H01M 8/06  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07867  
(22) 国際出願日: 2000年11月8日 (08.11.2000)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願平 11-372696  
1999年12月28日 (28.12.1999) JP  
(71) 出願人/米国を除く全ての指定国について: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]  
(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人/米国についてののみ: 松井伸樹 (MAT-SUI, Nobuki) [JP/JP] 池上周司 (IKEGAMI, Shuji) [JP/JP] 岡本康令 (OKAMOTO, Yasunori) [JP/JP] 米本和生 (YONEMOTO, Kazuo) [JP/JP]: 〒591-8511 大阪府堺市金岡町1304番地 ダイキン工業株式会社 堺製作所 金岡工場内 Osaka (JP).  
(74) 代理人: 前田 弘, 外 (MAEDA, Hiroshi et al.): 〒550-0004 大阪府大阪市西区靱本町1丁目4番8号 太平ビル Osaka (JP).  
(81) 指定国/国内: CN, JP, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: MODIFYING DEVICE

(54) 発明の名称: 変成装置



(57) Abstract: A modifying device having a shift reaction part (10) wherein a hydrogen-rich reformed gas formed from a raw material gas by reactions including partial oxidation in a reforming part (6) is subjected to water gas shift reaction in the presence of a modification catalyst for reducing the CO content thereof and increasing the yield of hydrogen, characterized in that the shift reaction part (10) has a structure such that the reformed gas from the reforming part (6) is directly introduced to a passage (11) for the reformed gas to undergo the shift reaction while exchanging heat with the raw material gas, to thereby allow the reformed gas of a high temperature from the reforming part (6) to undergo the shift reaction as it is and thus the modifying device to have a simple structure. In the modifying device, the modifying reaction is carried out in a wide range of temperature from a high temperature condition wherein a rate of the reaction is high to a low temperature condition wherein equilibrium is advantageous for the reaction. The advantage of the wide temperature range can be utilized and also the structure of the modifying device can be simplified since the temperature control of the modified gas can be dispensed with.

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

補正書・説明書

添付公開書類:  
国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

改質反応部(6)で原料ガスから部分酸化を含む反応により生成された水素リッチな改質ガス中のCOを低減しかつ水素収率を高めるために、その改質ガスをシフト反応部(10)で変成触媒により水性ガスシフト反応させて変成する場合に、シフト反応部(10)において改質反応部(6)からの高温の改質ガスをそのままシフト反応できるようにし、変成装置をシンプルな構造とする目的で、改質反応部(6)からの改質ガスを直接にシフト反応部(10)の改質ガス通路(11)に導入して原料ガスと熱交換しながらシフト反応を行わせるようにする。改質反応部(6)から出た改質ガスを反応速度の速い高温状態から反応が平衡的に有利となる低温状態までの広い温度範囲で変成して、変成温度範囲の拡大を図るとともに、改質ガスの温度制御を不要として変成装置の構成の簡略化を図る。

## 明 細 書

## 変成装置

## (技術分野)

本発明は、炭化水素系の原料ガスが部分酸化反応により改質されて生成される改質ガスを触媒による水性ガスシフト反応により変成するための変成装置に関する。

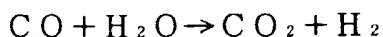
## (背景技術)

一般に、炭化水素やメタノールを改質して水素を生成することができ、このように改質によって水素を生成する燃料改質装置は、燃料電池や水素エンジン等に使用することができる。

このような改質装置として、従来、例えば特開平 1 1—6 7 2 5 6 号公報に示されるように、燃料電池システムに組み込まれたものが知られている。この燃料改質装置は、部分酸化反応に対して活性を呈する触媒が充填された燃料改質器を備えており、この燃料改質器に原料ガスを導入して、その部分酸化反応により水素を有する改質ガスを発生させるようにしている。

また、以上のようにして生成された改質ガス中の CO (一酸化炭素) を低減させかつ水素収率を向上させるために、改質ガスを変成装置のシフト反応部において変成触媒により水性ガスシフト反応させて変成することが行われている。

すなわち、この水性ガスシフト反応においては、次式に示すように、一酸化炭素が水により酸化されて二酸化炭素と水素とに変化する。



ところで、この種の変成装置は、シフト反応部の耐熱性が低く、改質反応部からの高温度 (例えば 7 0 0℃) の改質ガスをその高温度のまま導入して反応させることができないことから、シフト反応部を高温シフト反応部と低温シフト反応部とに分けて、改質反応部の改質ガスを例えば 4 0 0℃に降温させた後に高温シフト反応部に導入させ、その高温シフト反応部から出た改質ガスをさらに例えば 2 0 0℃に降温させて低温シフト反応部に導入させるようにしている。

しかしながら、その場合、高温及び低温シフト反応部にそれぞれ流入する改質ガスの入口温度を制御する必要がある、そのための装置構成が複雑になるという問題があった。

また、上記のように反応速度の速い高温条件下では反応を行わせることができないので、改質ガスを変成できる温度範囲が限定されてしまうのは避けられない。

さらに、高温条件下の水性シフト反応では、触媒の耐熱性を確保するためにその量を多くする必要がある、その分、熱容量が増大して負荷変動の応答性や起動時の特性が悪化するという問題が生じる。

本発明は斯かる諸点に鑑みてなされたもので、その目的は、上記した変成装置の構造に工夫を凝らすことで、そのシフト反応部において改質反応部からの高温の改質ガスをそのままシフト反応できるようにし、変成装置をシンプルな構造とすることにある。

#### (発明の開示)

上記の目的を達成するために、本発明では、変成装置のシフト反応部において、改質反応部からの改質ガスを改質反応部への原料ガス又は熱回収ガスと熱交換させながらシフト反応させるようにした。

具体的には、本発明では、改質反応部（６）で原料ガスから部分酸化を含む反応により生成された水素リッチな改質ガスを変成触媒により水性ガスシフト反応させて変成するシフト反応部（１０）を有する変成装置として、上記シフト反応部（１０）は、上記改質反応部（６）からの改質ガスを直接に改質ガス通路（１１）に導入して上記原料ガスと熱交換しながらシフト反応を行うように構成されているものとする。

このことで、改質反応部（６）からの高温の改質ガスが直接シフト反応部（１０）に導入され、その改質ガスはシフト反応部（１０）において、改質反応部（６）に供給される原料ガス通路（３）内の原料ガスと熱交換されながら水性ガスシフト反応により変成される。このため、改質反応部（６）から出た改質ガスが高い温度のままで変成され、その改質ガスを反応速度の速い高温状態から反応速度は遅いが反応が平衡的に有利となる低温状態までの広い温度範囲で変成することができる。

しかも、改質ガスの温度を制御することが要らなくなって、変成装置の構成をシン

ブルにすることができる。

また、シフト反応部（１０）の変成触媒の充填量を低減して、その熱容量を減少でき、負荷変動の応答性や起動時の特性を良好に維持することができる。

上記シフト反応部（１０）の変成触媒は、耐熱性を有する貴金属系の触媒とするか、或いは、シフト反応部（１０）の変成触媒は、Pt又はPt，Ruの合金を活性金属として用いたものとするのがよい。こうすると、上記高温でシフト反応を行うのに望ましい変成触媒が得られる。すなわち、耐熱性を有する貴金属系の触媒とすると、触媒の耐久性が高く、広い温度領域で高い活性を維持することができる。また、Pt又はPt，Ruの合金を活性金属として用いた触媒とすると、高温で活性が高くなり、メタネーションが生じ難くなる。

上記シフト反応部（１０）の変成触媒は、多孔質材料に塗布又は担持されているものとすることができる。この多孔質材料は表面積が大きいので、シフト反応部（１０）で変成触媒と改質ガスとの接触面積を増大させて反応速度を速めるとともに、熱の輻射効率を増大させることができる。

上記多孔質材料は、発泡金属、コーージェライト又はセラミックスのいずれかとするのがよい。このことで、特に改質ガスとの接触面積の増大を確保できるのに望ましい多孔質材料が得られる。

上記シフト反応部（１０）の周りに、改質反応部（６）に対し原料ガスを供給する原料ガス通路（３）を設けることもできる。このことで、シフト反応部（１０）周りの原料ガス通路（３）の原料ガスがシフト反応部（１０）での反応熱により加熱されることとなり、シフト反応部（１０）での反応熱を原料ガスの予熱のために回収して、この自己熱回収により変成装置の熱効率を向上させることができる。

その場合、シフト反応部（１０）及び原料ガス通路（３）をハウジング（１）内に一体的に設ける。このことで、変成装置の構造をシンプルにしてコストダウンを図ることができる。

シフト反応部（１０）の反応熱及び顕熱を輻射により原料ガス通路（３）の原料ガスと熱交換させる熱交換器（１５）を設けてもよい。こうすると、シフト反応部（１０）と原料ガスとの間の熱交換速度が増大して伝熱効率を高めることができる。

上記シフト反応部（１０）の改質ガス通路（１１）は、改質ガスがシフト反応部

(10)の中心側から外周側に向かって流れるものとするのがよい。こうすれば、シフト反応部(10)の入口部から出口部までの温度を異ならせて温度分布を形成することができる。

その場合、シフト反応部(10)における改質ガスの流れ方向下流側部分の原料ガス通路(3)との距離を上流側部分の原料ガス通路(3)との距離よりも大きくするのがよい。この構成により、シフト反応部(10)の輻射による原料ガス通路(3)への熱交換量がシフト反応部(10)における改質ガスの流れ方向上下流側部分で互いに異なるように変化し、シフト反応部(10)の出口部分の温度を略一定に保持することができる。

上記熱交換器(15)は、原料ガス通路(3)に臨む伝熱フィン(16)を有するものとしてすることができる。こうすると、伝熱効率をさらに向上させることができる。

上記伝熱フィン(16)を原料ガス通路(3)に沿って複数設け、これら複数の伝熱フィン(16)のシフト反応部(10)における改質ガスの流れ方向上流側のピッチを下流側よりも狭くするのがよい。このことで、シフト反応部(10)と原料ガスとの間の熱交換をスムーズに行うことができる。

上記改質ガス通路(11)に臨む改質ガス側伝熱フィン(21)と、原料ガス通路(3)に臨む原料ガス側伝熱フィン(22)とを有していて、シフト反応部(10)の反応熱及び顕熱を原料ガス通路(3)の原料ガスと熱交換させる熱交換器(23)を設けてもよい。そして、シフト反応部(10)の変成触媒は少なくとも上記改質ガス側伝熱フィン(21)に塗布又は担持する。こうすれば、シフト反応部(10)の改質ガス通路(11)の改質ガスが、改質ガス通路(11)に臨む改質ガス側伝熱フィン(21)の変成触媒と接触してシフト反応する。この反応熱は、改質ガス側伝熱フィン(21)から原料ガス側伝熱フィン(22)を介して原料ガス通路(3)の原料ガスに伝達される。この場合でもシフト反応部(10)から原料ガスへの伝熱効率を高めることができる。

上記改質反応部(6)、原料ガス通路(3)及びシフト反応部(10)をハウジング(1)内に一体的に設ける。このことで、変成装置の構造をさらにシンプルにしてコストダウンを図ることができる。

一方、改質反応部(6)で原料ガスから部分酸化を含む反応により生成された水素

リッチな改質ガスを変成触媒により水性ガスシフト反応させて変成するシフト反応部(10)を有する変成装置として、上記シフト反応部(10)は、上記改質反応部(6)からの改質ガスを熱回収ガスと熱交換しながらシフト反応を行うように構成されているものとしてもよい。

このことで、改質反応部(6)からの高温の改質ガスはシフト反応部(10)において、熱回収ガスと熱交換されながら水性ガスシフト反応により変成される。このため、改質反応部(6)から出た改質ガスが高い温度のままで変成され、その改質ガスを反応速度の速い高温状態から反応速度は遅いが反応が平衡的に有利となる低温状態までの広い温度範囲で変成することができる。

すなわち、改質反応部(6)からの高温の改質ガスと熱回収ガスとの熱交換により、シフト反応部(10)において改質ガスの入口側では温度が高くなって反応速度が増大する一方、出口側では温度が下がって反応速度が低下し、熱平衡的にCO濃度を低減することができる。

しかも、改質ガスの温度を制御することが不要となり、変成装置の構成をシンプルにすることができる。

また、シフト反応部(10)での熱交換により、その高温の排熱を熱回収ガスとして回収することができる。

さらに、シフト反応部(10)の変成触媒の充填量を低減して、その熱容量を減少でき、負荷変動の応答性や起動時の特性を良好に維持することができる。

その場合、上記と同様に、シフト反応部(10)の変成触媒は、耐熱性を有する貴金属系の触媒とする。この耐熱性を有する貴金属系の触媒の耐久性は高いので、広い温度領域で高い活性を維持することができる。

また、シフト反応部(10)の変成触媒は、Pt又はPt, Ruの合金を活性金属として用いたものとする。このPt又はPt, Ruの合金を活性金属として用いた触媒とすると、高温で活性が高くなり、メタネーションが生じ難くなる。

上記シフト反応部(10)の変成触媒は、多孔質材料に塗布又は担持されているものとする。このことで、シフト反応部(10)で変成触媒と改質ガスとの接触面積を増大させて反応速度を速めるとともに、熱の輻射効率を増大させることができる。

上記多孔質材料は、発泡金属、コーゼライト又はセラミックスのいずれかとする

のがよい。こうすると、特に改質ガスとの接触面積の増大を確保できる多孔質材料が容易に得られる。

上記シフト反応部（１０）の変成触媒は、金属からなる触媒担体に塗布又は担持されているものとする。このことで、改質ガス通路（１１）に臨む触媒を熱回収ガスとの熱交換により冷却するのに望ましい触媒担体を得られる。

上記熱回収ガスが流れる熱回収ガス通路（３７）を触媒担体の周囲に設けることもできる。こうすれば、触媒担体が熱回収ガス通路（３７）により囲まれるので、熱効率を向上させることができる。

上記熱回収ガスは空気とすることができる。この空気を熱回収ガスとすることで、高温の熱回収において部分負荷時でも安定した熱交換を行うことができ、利用し易い熱回収ガスが容易に得られる。

また、上記熱回収ガスは、燃料電池（３１）における酸素極（３４）側（空気極側）の排ガス（オフガス）としてもよい。このように燃料電池（３１）の排ガスを熱回収ガスとすれば、上記の如く空気を熱回収ガスとして新たに用意する必要はなく、燃料電池（３１）の既存の排ガスをそのまま利用することができる。また、空気を熱回収ガスとして流すためのブローヤやその動力が不要となる。

#### （図面の簡単な説明）

図１は本発明の実施例１に係る変成装置を示す断面図である。

図２は図１のII-II線断面図である。

図３は実施例２を示す図１相当図である。

図４は図３のIV-IV線断面図である。

図５は実施例３を示す図４相当図である。

図６は実施例４に係る変成装置を示す断面図である。

図７は図６のVII-VII線断面図である。

図８は実施例４に係る燃料電池システムを示す回路図である。

図９は実施例５を示す図６相当図である。

図１０は図９のX-X線断面図である。

図１１は実施例６を示す図１０相当図である。



(発明を実施するための最良の形態)

本発明を実施するための最良の形態を実施例として説明する。

(実施例 1)

図 1 及び図 2 は本発明の実施例 1 に係る変成装置 (A) を示し、この変成装置 (A) は、燃料電池システム (図 8 参照) において、都市ガス及び加湿空気を含む原料ガスから改質された改質ガスを水性ガスシフト反応させて変成するために用いられる。

図 1 及び図 2 において、(1) は変成装置 (A) の有底円筒状のハウジング (1) で、このハウジング (1) の内部には円筒状の隔壁 (2) がハウジング (1) 内を内側空間及び外側空間に区画するように配設され、この隔壁 (2) はハウジング (1) と一体に形成されている。隔壁 (2) においてハウジング (1) 底部側 (図 1 で上側) の端部は部分的に切り欠かれて上記内側及び外側空間同士が連通しており、この連通部と外側空間自体とが原料ガス通路 (3) に構成されている。この原料ガス通路 (3) において外側空間のハウジング (1) 開口側 (図 1 で下側) の端部は原料ガス入口 (4) とされ、この原料ガス入口 (4) は図外の原料ガス管に接続されており、この原料ガス管から供給された原料ガス (都市ガス及び加湿空気を含む) を原料ガス入口 (4) を経てハウジング (1) と隔壁 (2) との間の原料ガス通路 (3) に供給するようにしている。

上記隔壁 (2) 内の内側空間においてハウジング (1) 底部側には、上記原料ガスを改質して原料ガスから部分酸化を含む反応により水素リッチな改質ガスを生成する改質反応部 (6) が設けられ、この改質反応部 (6) のハウジング (1) 底部側の入口部 (6a) は上記ハウジング (1) 底部に対応する原料ガス通路 (3) に連通している。

上記改質反応部 (6) は、詳しくは図示しないが、隔壁 (2) 内に装填されたハニカム構造を有するセラミックやアルミニウム等の円柱状モノリスからなり、このモノリスにおいてハウジング (1) の軸心方向 (図 1 で上下方向) に貫通する多数の貫通孔がガス通路とされている。そして、モノリスには Pt、Rh、Ru 等の貴金属系の触媒が担持されており、このモノリスのガス通路を通過する間に原料ガスが触媒によ

り部分酸化反応して水素リッチな改質ガスに改質される。

尚、上記隔壁（２）内の内側空間において改質反応部（６）周りには耐火性の断熱材（７）が気密充填された状態で配置されており、この断熱材（７）により、改質反応部（６）と原料ガス通路（３）との間の熱移動量を制御するようにしている。

一方、隔壁（２）内の内側空間においてハウジング（１）開口側（図１で下側）の空間には、改質ガス中のＣＯ濃度を低減しかつ水素の収量を高めるために、改質ガスを変成触媒により水性ガスシフト反応させて変成するシフト反応部（１０）が設けられている。つまり、上記シフト反応部（１０）の周りに、改質反応部（６）に対し原料ガスを供給する原料ガス通路（３）が配設され、これらシフト反応部（１０）及び原料ガス通路（３）は上記改質反応部（６）と共にハウジング（１）内に一体的に設けられている。

上記シフト反応部（１０）は、上記改質反応部（６）の出口部（６ｂ）からの改質ガスを直接に改質ガス通路（１１）に導入して上記原料ガスと熱交換しながらシフト反応を行うように構成されている。具体的には、シフト反応部（１０）は、発泡金属（発泡メタル）、コーゼライト、セラミックスで構成された多孔質材料からなる触媒担体（１２）を有し、この触媒担体（１２）にシフト反応を行わせるための変成触媒が塗布又は担持されている。上記変成触媒は耐熱性を有する貴金属系の触媒で、具体的にはPt又はPt，Ruの合金を活性金属として用いたものである。

上記触媒担体（１２）はハウジング（１）底部側から開口側に向かって外径が次第に小さくなる円錐台形状のもので、その中心部には、ハウジング（１）の軸線方向に貫通して改質ガス通路（１１）の一部を構成する中心孔（１３）が開けられている。この中心孔（１３）の改質反応部（６）と反対側の下流側端部は閉塞されており、改質反応部（６）の出口部（６ｂ）からシフト反応部（１０）に導入された改質ガスの大半部が触媒担体（１２）の中心孔（１３）に流れ、その中心孔（１３）から半径方向外側に向かって触媒担体（１２）を通して触媒担体（１２）外周面と隔壁（２）との間の空間に流れる一方、残りの改質ガスは触媒担体（１２）の上流側端面から直接触媒担体（１２）内に入り、同様に半径方向外側に向かって触媒担体（１２）外周面の空間に流れるようになっており、これらの改質ガスの流れに沿って上記改質ガス通路（１１）が構成される。

そして、上記の如き触媒担体（１２）の円錐台形状により、シフト反応部（１０）の触媒担体（１２）外周面において、改質ガスの流れ方向下流側部分（図１下側部分）の原料ガス通路（３）との距離が、同上流側部分（図１上側部分）の原料ガス通路（３）との距離よりも大に設定されている。

また、上記触媒担体（１２）の外周面は、隔壁（２）周りの原料ガス通路（３）と対向するように配置されており、このことでシフト反応部（１０）の反応熱及び顕熱を輻射により原料ガス通路（３）の原料ガスと熱交換させる熱交換器（１５）が設けられている（熱交換時の熱の移動を図で白抜き矢印にて示す）。この熱交換器（１５）は、隔壁（２）の外周面においてシフト反応部（１０）に対応する部分に上記原料ガス通路（３）に臨むように突設された複数の伝熱フィン（１６）、（１６）、…を有し、これらの伝熱フィン（１６）、（１６）、…は原料ガス通路（３）に沿って並んでいて、そのピッチは、シフト反応部（１０）における改質ガスの流れ方向上流側（図１上側）の方が下流側よりも狭くされている。

尚、上記シフト反応部（１０）におけるハウジング（１）開口側の端部は改質ガス出口（１８）とされ、この改質ガス出口（１８）は図外の燃料電池（図８参照）に接続されている。また、図１及び図２において、（１９）はハウジング（１）の周りを断熱のために覆う断熱材である。

したがって、この実施例においては、変成装置（Ａ）の定常運転時、原料ガス管から供給された原料ガス（都市ガス及び加湿空気を含む）が原料ガス入口（４）を経てハウジング（１）内に導入され、そのハウジング（１）と隔壁（２）との間の原料ガス通路（３）に供給される。この原料ガス通路（３）の原料ガスは熱交換器（１５）によりシフト反応部（１０）の反応熱及び顕熱を輻射により受けて所定温度に予熱される。このようにして改質ガスとの熱交換により予熱された原料ガスは原料ガス通路（３）をハウジング（１）底部側に流れ、その間に改質反応部（６）の反応熱が断熱材（７）及び隔壁（２）を経て原料ガスに伝達され、この伝熱により原料ガスがさらに加熱される。

上記原料ガス通路（３）を通過した原料ガスはハウジング（１）底部側の入口部（６ａ）から改質反応部（６）内に流入して、そのハニカム構造のモノリスにおけるガス通路で触媒と反応し、その部分酸化を含む反応により水素リッチな改質ガスに改

質される。また、上記改質反応部（６）での反応熱は、後続して原料ガス通路（３）を流れる原料ガスに断熱材（７）及び隔壁（２）を介して伝達される。

上記改質反応部（６）で原料ガスから生成された高温の改質ガスは、改質反応部（６）の出口部（６ｂ）からハウジング（１）開口側の隔壁（２）内のシフト反応部（１０）に導入されてその触媒担体（１２）を通過し、この触媒担体（１２）を通過する間に、触媒担体（１２）上の変成触媒により水性ガスシフト反応にされて、COが低減しかつ水素収率が高くなった改質ガスに変成される。そして、このシフト反応部（１０）を出た改質ガスは、改質ガス出口（１８）を経て送り出され、その後に燃料電池に供給される。

そのとき、上記シフト反応部（１０）の反応熱及び顕熱を輻射により原料ガス通路（３）の原料ガスと熱交換させるように熱交換器（１５）が設けられているので、シフト反応部（１０）においては、改質ガスが原料ガス通路（３）内の原料ガスと熱交換して降温しながら変成される。このため、改質反応部（６）の出口部（６ｂ）から出た高温の改質ガスがその高い温度のまま直接にシフト反応部（１０）に導入されて変成されることとなる。それ故、改質ガスを反応速度の速い高温状態から反応速度が遅いが反応が平衡的に有利となる低温状態までの広い温度範囲で変成することができる。

また、こうして改質反応部（６）からの改質ガスを直接シフト反応部（１０）に導入して変成するので、その改質反応部（６）からの改質ガスの温度制御は不要となり、変成装置（Ａ）の構成をシンプルにすることができるとともに、シフト反応部（１０）の変成触媒の量を低減することができ、その熱容量の減少により、負荷変動の応答性や起動時の特性を良好に維持することができる。

さらに、上記シフト反応部（１０）の変成触媒は、Pt又はPt，Ruの合金が活性金属として用いられて耐熱性を有するので、上記高温でのシフト反応を良好に行うことができる。しかも、上記変成触媒は、発泡金属、コーゼライト又はセラミックスのいずれかからなる表面積の大きい多孔質材料に塗布又は担持されているので、シフト反応部（１０）で変成触媒と改質ガスとの接触面積を増大させて反応速度を速めるとともに、熱の輻射効率を増大させることができる。

また、上記改質反応部（６）の出口部（６ｂ）からシフト反応部（１０）に導入さ

れた改質ガスは触媒担体（１２）の中心側から外周側に向かって流れる。つまり、その改質ガスの大半部が触媒担体（１２）の中心孔（１３）から半径方向外側に向かって触媒担体（１２）を通過して触媒担体（１２）外周面と隔壁（２）との間の空間に流れ、残りの改質ガスは触媒担体（１２）の上流側端面から直接触媒担体（１２）内に入って、同様に半径方向外側に向かって触媒担体（１２）外周面の空間に流れる。このことで、シフト反応部（１０）の入口部から出口部までの温度を異ならせて温度分布を形成することができる。

さらに、上記シフト反応部（１０）における触媒担体（１２）が円錐台形状に形成されて、その外周面の改質ガスの流れ方向下流側部分の原料ガス通路（３）との距離が同上流側部分の原料ガス通路（３）との距離よりも大きいので、上記シフト反応部（１０）の輻射による原料ガス通路（３）への熱交換量がシフト反応部（１０）における改質ガスの流れ方向上下流側部分で互いに異なるように変化し、シフト反応部（１０）の出口部の温度を略一定に保つことができる。

また、上記のように、シフト反応部（１０）周りの原料ガス通路（３）の原料ガスが、熱交換器（１５）によりシフト反応部（１０）の反応熱を伝達されて加熱されるので、シフト反応部（１０）での反応熱を原料ガスの予熱のために回収でき、この自己熱回収により変成装置（Ａ）の熱効率を向上させることができる。しかも、上記熱交換器（１５）は原料ガス通路（３）に臨む伝熱フィン（１６），（１６），…を有するので、シフト反応部（１０）と原料ガスとの間の熱交換速度が増大して伝熱効率を高めることができる。

また、上記熱交換器（１５）の伝熱フィン（１６），（１６），…は原料ガス通路（３）に沿って複数設けられていて、これら複数の伝熱フィン（１６），（１６），…のピッチが改質ガスの流れ方向上下流側で異なり、その上流側のピッチが下流側よりも狭いので、シフト反応部（１０）と原料ガス通路（３）の原料ガスとの間の熱交換をスムーズに行うことができる。

さらに、上記改質反応部（６）、原料ガス通路（３）及びシフト反応部（１０）がハウジング（１）内に一体的に設けられているので、変成装置（Ａ）の構造をシンプルにしてコストダウンを図ることができる。

（実施例２）

図3及び図4は本発明の実施例2を示し（尚、以下の各実施例では図1及び図2と同じ部分については同じ符号を付してその詳細な説明は省略する）、シフト反応部（10）の構造を変えたものである。

すなわち、この実施例では、変成装置（A）のハウジング（1）は有底角筒状のもので、そのハウジング（1）の内部には1対の対向する隔壁（2）、（2）がハウジング（1）内を1つの内側空間及び2つの外側空間に区画するように配設され、これら両隔壁（2）、（2）はハウジング（1）と一体に形成されている（図4参照）。上記各隔壁（2）においてハウジング（1）底部側（図3で上側）の端部は切り欠かれて上記内側及び外側空間同士が連通しており、この内側及び外側空間の間の連通部と両外側空間自体とが原料ガス通路（3）に構成されている。

また、シフト反応部（10）には上記実施例1の如き触媒担体（12）が設けられていない。その代わり、シフト反応部（10）に対応する部分の両隔壁（2）、（2）の内面間には両隔壁（2）、（2）間の改質ガス通路（11）（内部空間）に臨むようにハウジング（1）の中心線方向に延びる複数の改質ガス側伝熱フィン（21）、（21）、…が一体に掛け渡されている。

一方、上記各隔壁（2）の外面には原料ガス通路（3）に臨むようにハウジング（1）の軸線方向に延びる複数の原料ガス側伝熱フィン（22）、（22）、…が突設されており、これら改質ガス側伝熱フィン（21）、（21）、…と原料ガス側伝熱フィン（22）、（22）、…とにより、改質ガス通路（11）内の改質ガスと原料ガス通路（3）内の原料ガスとの間で熱交換させる熱交換器（23）が構成されている。

そして、上記改質ガス通路（11）に臨む、各改質ガス側伝熱フィン（21）、各隔壁（2）及びハウジング（1）は金属製のもので、触媒担体を構成しており、この各改質ガス側伝熱フィン（21）の表面、各隔壁（2）の内面及びハウジング（1）の内面にシフト反応部（10）をなす変成触媒が塗布又は担持されている（この変成触媒の位置を図4において太い実線にて示している）。その他の構成は上記実施例1と同様である。尚、上記変成触媒は、少なくとも各改質ガス側伝熱フィン（21）、（21）、…の表面に塗布又は担持されていけばよい。

したがって、この実施例の場合、改質反応部（6）の出口部（6b）から出た高温

の改質ガスがシフト反応部（１０）の改質ガス通路（１１）に供給されると、その改質ガスは改質ガス通路（１１）を流れる間に、改質ガス通路（１１）に臨む各改質ガス側伝熱フィン（２１）表面、隔壁（２）内面及びハウジング（１）内面の変成触媒と接触してシフト反応する。そして、この反応熱は、改質ガス側伝熱フィン（２１）、（２１）、…から原料ガス側伝熱フィン（２２）、（２２）、…を介して原料ガス通路（３）の原料ガスに伝達される。よって、この場合でも上記実施例１と同様に作用効果が得られる。また、シフト反応部（１０）から原料ガスへの伝熱効率を高めることができる。

#### （実施例３）

図５は実施例３を示し、上記実施例２の構成において、ハウジング（１）や隔壁（２）等の形状を変更したものである。すなわち、この実施例では、上記実施例１と同様に、ハウジング（１）及び隔壁（２）は互いに同心状に配置された円筒状のものとされている。

そして、熱交換器（２３）の原料ガス側伝熱フィン（２２）、（２２）、…は隔壁（２）の外周面に突設されている一方、改質ガス側伝熱フィン（２１）、（２１）、…は隔壁（２）内面に改質ガス通路（１１）を複数の部分に区画するように突設され、この各改質ガス側伝熱フィン（２１）の表面ないし隔壁（２）の内面に変成触媒が担持又は塗布されている。従って、この実施例においても上記実施例２と同様の作用効果を奏することができる。

尚、上記実施例１～３では、原料ガス通路（３）、改質反応部（６）及びシフト反応部（１０）をハウジング（１）内に一体的に設けているが、改質反応部（６）は別体にして、原料ガス通路（３）及びシフト反応部（１０）のみをハウジング（１）内に一体的に設けるようにしてもよい。

#### （実施例４）

図６～図８は本発明の実施例４を示し、上記各実施例では、シフト反応部（１０）において改質ガスを原料ガスと熱交換させながらシフト反応させるようにしているのに対し、改質ガスを熱回収ガスと熱交換させつつシフト反応させるようにしたものである。

すなわち、図８は実施例４に係る燃料電池システムを示し、（３１）は公知の固体

高分子型燃料電池であって、この燃料電池（３１）は、固体高分子からなる電解質の電池本体（３２）を挟んで配置された触媒電極であるアノードとしての水素極（３３）（燃料極）及びカソードとしての酸素極（３４）（空気極）を備え、上記水素極（３３）に対し水素を含む改質ガスを、また酸素極（３４）に対し酸素を含む空気をそれぞれ供給して電極反応を行わせ、両電極（３３），（３４）間に起電力を発生させるものである。

上記燃料電池（３１）の水素極（３３）は水素極排ガス通路（３６）を介して、また酸素極（３４）は酸素極排ガス通路としての熱回収ガス通路（３７）を介してそれぞれ排ガス用バーナ（３８）に接続されており、燃料電池（３１）の水素極（３３）から排出された水素極側排ガスと、酸素極（３４）から排出された酸素極側排ガスをそれぞれ排ガス用バーナ（３８）に送って燃焼させるようにしている。

（Ｋ）は上記都市ガスと加湿空気とを含む原料ガスを改質して水素リッチな改質ガスを生成し上記燃料電池（３１）の水素極（３３）に供給する改質装置で、この改質装置（Ｋ）は、変成装置（Ａ）における上記改質反応部（６）及びシフト反応部（１０）の他、高温側及び低温側のＣＯ選択酸化反応部（４０），（４１）を備えている。上記改質反応部（６）及びシフト反応部（１０）は、上記各実施例１～３とは異なり、別体に設けられている。

上記改質反応部（６）とシフト反応部（１０）との間の改質ガス通路（１１）には原料ガス予熱器（５２）が設けられており、この原料ガス予熱器（５２）により、改質反応部（６）で生成された改質ガスをシフト反応部（１０）でのＣＯ変成のために冷却してその排熱を回収するとともに、その回収した排熱により、改質反応部（６）に供給される原料ガス通路（３）内の原料ガスを予熱する。

さらに、上記シフト反応部（１０）に上記ＣＯ選択酸化反応部（４０），（４１）がそれぞれ改質ガス通路（１１）を介して接続されている。この各ＣＯ選択酸化反応部（４０），（４１）は、シフト反応部（１０）で変成された改質ガスを選択部分酸化触媒により水素雰囲気下で反応させ、改質ガス中の一酸化炭素を除去してそのＣＯ濃度をさらに低減するものである。そして、低温側のＣＯ選択酸化反応部（４１）が改質ガス通路（１１）を介して上記燃料電池（３１）の水素極（３３）に接続されている。



燃料電池システムには冷却水供給システムが付設され、この冷却水供給システムは温水を貯留する貯湯タンク（４３）を備えている。この貯湯タンク（４３）の供給部には冷却水通路（４４）の上流端が接続され、この冷却水通路（４４）の下流端は同じ貯湯タンク（４３）の回収部に接続されている。また、冷却水通路（４４）の上流端には循環ポンプ（４５）が配設されており、この循環ポンプ（４５）により水を貯湯タンク（４３）と冷却水通路（４４）との間で循環させるようにしている。

上記循環ポンプ（４５）下流側の冷却水通路（４４）には、循環ポンプ（４５）から吐出された水により燃料電池（３１）を冷却してその排熱を回収する熱交換器からなる電池冷却部（４６）と、上記排ガス用バーナ（３８）から排出された燃焼ガスを冷却してその排熱を回収する熱交換器からなるバーナ熱回収部（４７）とがそれぞれ上流側から順に直列に接続されている。

（４９）は空気を吐出するブロアで、このブロア（４９）には空気供給通路（５０）の上流端が接続され、この空気供給通路（５０）の下流端は燃料電池（３１）の酸素極（３４）に接続されており、ブロア（４９）からの空気（酸素）を空気供給通路（５０）を介して燃料電池（３１）の酸素極（３４）に供給するようにしている。

上記燃料電池（３１）の酸素極（３４）と排ガス用バーナ（３８）との間の熱回収ガス通路（３７）の途中には、低温側のＣＯ選択酸化反応部（４１）から燃料電池（３１）に至る改質ガスを冷却してその排熱を回収する熱交換器（５１）と、高温側のＣＯ選択酸化反応部（４０）から低温側のＣＯ選択酸化反応部（４１）に至る改質ガスを冷却してその排熱を回収する熱交換器（５２）と、シフト反応部（１０）で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する熱交換器（５３）とが並列に分岐して接続されている。

さらに、上記３つの熱交換器（５１）～（５３）下流側の熱回収ガス通路（３７）には、シフト反応部（１０）に設けられていて該シフト反応部（１０）において改質反応部（６）からの改質ガスを冷却してその排熱を回収する熱交換器（２６）が直列に接続されている。このことで、シフト反応部（１０）は、改質反応部（６）からの改質ガスを上記熱交換器（２６）で熱回収ガスと熱交換しながらシフト反応を行うようにしている。

図６及び図７に拡大して示すように、変成装置（Ａ）におけるシフト反応部（１

0) のハウジング (1) は角筒状のもので、そのハウジング (1) の内部は 1 対の対向する隔壁 (2), (2) により 1 つの内側空間と 2 つの外側空間とに区画されており、内側空間が改質ガス通路 (11) に、また両外側空間が熱回収ガス通路 (37) にそれぞれ構成されている。よって、上記熱回収ガス通路 (37) は、改質ガス通路 (11) 内の後述する触媒担体 (12) の周囲に部分的に設けられている。

上記ハウジング (1) の内面と両隔壁 (2), (2) の内面とで囲まれる内部空間 (改質ガス通路 (11)) には、発泡金属 (発泡メタル)、コーゼライト又はセラミックスで構成された多孔質材料からなる触媒担体 (12) が改質ガス通路 (11) に臨むように配置され、この触媒担体 (12) にシフト反応を行わせるための耐熱性を有する貴金属系の変成触媒が塗布又は担持されている。上記変成触媒は、具体的には Pt 又は Pt, Ru の合金を活性金属として用いたものである。

一方、上記各隔壁 (2) の外面には、熱回収ガス通路 (37) に臨みかつその内部の熱回収ガスの流れ方向に延びる複数の伝熱フィン (16), (16), ... が突設されており、これら伝熱フィン (16), (16), ... 及び隔壁 (2), (2) により、改質ガス通路 (11) 内の改質ガスと熱回収ガス通路 (37) 内の熱回収ガス (燃料電池 (31) の酸素極 (34) 側の排ガス) との間で熱交換させる上記熱交換器 (26) が構成されている。

したがって、この実施例においては、改質反応部 (6) から出た高温の改質ガスがシフト反応部 (10) の改質ガス通路 (11) に供給されると、その改質ガスは改質ガス通路 (11) を流れる間に、触媒担体 (12) に塗布又は担持されている変成触媒と接触してシフト反応する。そして、この反応熱は、熱交換器 (26) の伝熱フィン (16), (16), ... 及び隔壁 (2), (2) を介して熱回収ガス通路 (37) 内の熱回収ガス (燃料電池 (31) の酸素極 (34) 側の排ガス) に伝達される。

このように、改質反応部 (6) からの高温の改質ガスがシフト反応部 (10) において、燃料電池 (31) の酸素極 (34) 側の排ガスからなる熱回収ガスと熱交換されながら水性ガスシフト反応により変成されるので、改質反応部 (6) から出た改質ガスが高い温度のままで変成され、その改質ガスを反応速度の速い高温状態から反応速度は遅いが反応が平衡的に有利となる低温状態までの広い温度範囲で変成することができる。すなわち、改質反応部 (6) からの高温の改質ガスと熱回収ガスとの熱交

換により、シフト反応部（１０）において改質ガスの入口側では温度が高くなって反応速度が増大する一方、出口側では温度が下がって反応速度が低下し、熱平衡的にＣＯ濃度を低減することができる。

しかも、改質ガスの温度を制御することが不要となり、変成装置（Ａ）の構成をシンプルにすることができる。

また、シフト反応部（１０）の変成触媒の充填量を低減することができ、その熱容量を減少させて、負荷変動の応答性や起動時の特性を良好に維持することができる。

また、上記実施例１と同様に、シフト反応部（１０）の変成触媒が耐熱性を有する貴金属系の触媒であるので、広い温度領域で高い活性を維持することができる。

また、シフト反応部（１０）の変成触媒は、Pt又はPt，Ruの合金を活性金属として用いたものであるので、高温で活性が高くなり、メタネーションが生じ難くなる。

さらに、上記シフト反応部（１０）の変成触媒は、多孔質材料からなる触媒担体（１２）に塗布又は担持されているので、シフト反応部（１０）で変成触媒と改質ガスとの接触面積を増大させて反応速度を速めるとともに、熱の輻射効率を増大させることができる。

また、上記多孔質材料は、発泡金属、コーージェライト又はセラミックスのいずれかであるので、特に改質ガスとの接触面積の増大を確保できる多孔質材料が容易に得られる。

また、上記熱回収ガス通路（３７）が部分的ではあるが触媒担体（１２）の周囲に設けられているので、触媒担体（１２）が熱回収ガス通路（３７）により囲まれて、熱効率を向上させることができる。尚、この熱回収ガス通路（３７）は改質ガス通路（１１）の触媒担体（１２）周り全体を取り囲むように設けてもよい。

さらにまた、上記熱回収ガスは、燃料電池（３１）における酸素極（３４）側の排ガスであるので、空気を熱回収ガスとして用いる場合のように、その空気を新たに用意する必要がなく、燃料電池（３１）の既存の排ガスをそのまま利用することができる。とともに、空気を熱回収ガスとして流すためのブロアやその動力も不要となる。

尚、上記のように熱回収ガスとして空気をを用いることも可能であり、その場合、空気を熱回収ガスとすることで、高温の熱回収において部分負荷時でも安定した熱交換

を行うことができ、利用し易い熱回収ガスが容易に得られる利点がある。

(実施例 5)

図 9 及び図 10 は実施例 5 を示し、上記実施例 4 におけるシフト反応部 (10) の構造を変えたものである。

すなわち、この実施例では、上記実施例 2 と同様に、変成装置 (A) のシフト反応部 (10) におけるハウジング (1) 内の両隔壁 (2)，(2) 内面間に、両隔壁 (2)，(2) 間の改質ガス通路 (11) (内部空間) に臨みかつその内部の改質ガスの流れ方向に延びる複数の改質ガス側伝熱フィン (21)，(21)，…が一体に掛け渡されている。一方、各隔壁 (2) の外面には熱回収ガス通路 (37) に臨むようにハウジング (1) の軸線方向に延びる複数の熱回収ガス側伝熱フィン (25)，(25)，…が突設されており、これら改質ガス側伝熱フィン (21)，(21)，…と、熱回収ガス側伝熱フィン (25)，(25)，…とにより、改質ガス通路 (11) 内の改質ガスと熱回収ガス通路 (37) 内の熱回収ガスとの間で熱交換させる熱交換器 (26) が構成されている。

そして、上記改質ガス通路 (11) に臨む、各改質ガス側伝熱フィン (21) の表面、各隔壁 (2) の内面及びハウジング (1) の内面 (これらは金属製で触媒担体を構成している) にシフト反応部 (10) をなす変成触媒 (その位置を図 10 に太い実線にて示す) が塗布又は担持されている。その他の構成は上記実施例 4 と同様である。

この実施例では、改質反応部 (6) からの高温の改質ガスがシフト反応部 (10) の改質ガス通路 (11) に供給されると、その改質ガスは改質ガス通路 (11) を流れる間に、改質ガス通路 (11) に臨む各改質ガス側伝熱フィン (21) 表面、隔壁 (2) 内面及びハウジング (1) 内面の変成触媒と接触してシフト反応する。そして、この反応熱は、改質ガス側伝熱フィン (21)，(21)，…から熱回収ガス側伝熱フィン (25)，(25)，…を介して熱回収ガス通路 (37) の熱回収ガスに伝達される。よって、この場合でも上記実施例 4 と同様に作用効果が得られる。

また、上記変成触媒は、金属製の触媒担体をなす各改質ガス側伝熱フィン (21) の表面、各隔壁 (2) の内面及びハウジング (1) に塗布又は担持されているので、シフト反応部 (10) で改質ガスから熱回収ガスへの伝熱効率を高めることができ、改質ガス通路 (11) に臨む変成触媒を熱回収ガスとの熱交換により冷却するのに望

ましい触媒担体が得られる。

(実施例 6)

図 1 1 は実施例 6 を示し、上記実施例 5 の構成において、ハウジング (1) や隔壁 (2) 等の形状を円形状に変更したものである。

すなわち、この実施例では、上記実施例 3 と同様に、ハウジング (1) 及び隔壁 (2) は互いに同心状に配置された円筒状のものとされている。また、熱交換器 (2 6) の熱回収側伝熱フィン (2 5), (2 5), …は隔壁 (2) の外周面に突設されている一方、改質ガス側伝熱フィン (2 1), (2 1), …は隔壁 (2) 内面に改質ガス通路 (1 1) を複数の部分に区画するように突設され、この各改質ガス側伝熱フィン (2 1) の表面ないし隔壁 (2) の内面 (いずれも金属製の触媒担体) に変成触媒が担持又は塗布されている。従って、この実施例においても上記実施例 5 と同様の作用効果を奏することができる。

尚、本発明は、上記各実施例の如き燃料電池システム以外に用いられる改質装置にも適用できるのはいうまでもない。

(産業上の利用可能性)

本発明は、改質反応部から出た改質ガスを反応速度の速い高温状態から反応が平衡的に有利となる低温状態までの広い温度範囲で変成して、変成温度範囲の拡大を図るとともに、改質ガスの温度制御を不要として変成装置の構成の簡略化を図ることができ、さらにはシフト反応部の変成触媒の充填量の低減を図ることができ、燃料電池や水素エンジン等の実用性を向上できる点で産業上の利用可能性は高い。

## 請求の範囲

1. 改質反応部（６）で原料ガスから部分酸化を含む反応により生成された水素リッチな改質ガスを変成触媒により水性ガスシフト反応させて変成するシフト反応部（１０）を有する変成装置であって、  
上記シフト反応部（１０）は、上記改質反応部（６）からの改質ガスを直接に改質ガス通路（１１）に導入して上記原料ガスと熱交換しながらシフト反応を行うように構成されていることを特徴とする変成装置。
2. シフト反応部（１０）の変成触媒は、耐熱性を有する貴金属系の触媒であることを特徴とする請求項１記載の変成装置。
3. シフト反応部（１０）の変成触媒は、Pt又はPt，Ruの合金を活性金属として用いたものであることを特徴とする請求項２記載の変成装置。
4. シフト反応部（１０）の変成触媒は、多孔質材料に塗布又は担持されていることを特徴とする請求項２記載の変成装置。
5. 多孔質材料は、発泡金属、コーージェライト又はセラミックスのいずれかであることを特徴とする請求項４記載の変成装置。
6. シフト反応部（１０）の周りに、改質反応部（６）に対し原料ガスを供給する原料ガス通路（３）が設けられていることを特徴とする請求項１記載の変成装置。
7. シフト反応部（１０）及び原料ガス通路（３）がハウジング（１）内に一体的に設けられていることを特徴とする請求項６記載の変成装置。
8. シフト反応部（１０）の反応熱及び顕熱を輻射により原料ガス通路（３）の原料ガスと熱交換させる熱交換器（１５）が設けられていることを特徴とする請求

項 6 記載の変成装置。

9. シフト反応部 (10) の改質ガス通路 (11) は、改質ガスがシフト反応部 (10) の中心側から外周側に向かって流れるものとされていることを特徴とする請求項 8 記載の変成装置。
10. シフト反応部 (10) における改質ガスの流れ方向下流側部分の原料ガス通路 (3) との距離が上流側部分の原料ガス通路 (3) との距離よりも大きいことを特徴とする請求項 9 記載の変成装置。
11. 熱交換器 (15) は、原料ガス通路 (3) に臨む伝熱フィン (16) を有することを特徴とする請求項 8 記載の変成装置。
12. 伝熱フィン (16) は原料ガス通路 (3) に沿って複数設けられており、  
上記複数の伝熱フィン (16) のシフト反応部 (10) における改質ガスの流れ方向上流側のピッチが下流側よりも狭いことを特徴とする請求項 11 記載の変成装置。
13. 改質ガス通路 (11) に臨む改質ガス側伝熱フィン (21) と、原料ガス通路 (3) に臨む原料ガス側伝熱フィン (22) とを有して、シフト反応部 (10) の反応熱及び顕熱を原料ガス通路 (3) の原料ガスと熱交換させる熱交換器 (23) が設けられ、  
シフト反応部 (10) の変成触媒が少なくとも上記改質ガス側伝熱フィン (21) に塗布又は担持されていることを特徴とする請求項 7 記載の変成装置。
14. 改質反応部 (6)、原料ガス通路 (3) 及びシフト反応部 (10) がハウジング (1) 内に一体的に設けられていることを特徴とする請求項 7 記載の変成装置。

15. 改質反応部(6)で原料ガスから部分酸化を含む反応により生成された水素リッチな改質ガスを変成触媒により水性ガスシフト反応させて変成するシフト反応部(10)を有する変成装置であって、

上記シフト反応部(10)は、上記改質反応部(6)からの改質ガスを熱回収ガスと熱交換しながらシフト反応を行うように構成されていることを特徴とする変成装置。

16. シフト反応部(10)の変成触媒は、耐熱性を有する貴金属系の触媒であることを特徴とする請求項15記載の変成装置。

17. シフト反応部(10)の変成触媒は、Pt又はPt, Ruの合金を活性金属として用いたものであることを特徴とする請求項16記載の変成装置。

18. シフト反応部(10)の変成触媒は、多孔質材料に塗布又は担持されていることを特徴とする請求項16記載の変成装置。

19. 多孔質材料は、発泡金属、コーージェライト又はセラミックスのいずれかであることを特徴とする請求項18記載の変成装置。

20. シフト反応部(10)の変成触媒は、金属からなる触媒担体に塗布又は担持されていることを特徴とする請求項16記載の変成装置。

21. 熱回収ガスが流れる熱回収ガス通路(37)が触媒担体の周囲に設けられていることを特徴とする請求項15～20のいずれか1つに記載の変成装置。

22. 熱回収ガスが空気であることを特徴とする請求項15～21のいずれか1つに記載の変成装置。

23. 熱回収ガスが燃料電池(31)における酸素極(34)側の排ガスであるこ



とを特徴とする請求項 15 ～ 21 のいずれか 1 つに記載の変成装置。

## 補正書の請求の範囲

[2001年4月25日(25.04.01)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲4-7及び14-23は取り下げられた;出願当初の請求の範囲1, 8及び13は補正された;他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

1. (補正後)外部からの加熱が行われない改質反応部(6)で、炭化水素ガス、酸化剤ガス、水蒸気を含む原料ガスから部分酸化を含む反応により生成された水素リッチな改質ガスを変成触媒により水性ガスシフト反応させて変成するシフト反応部(10)を有する変成装置であって、  
上記シフト反応部(10)は、上記改質反応部(6)からの改質ガスを直接に改質ガス通路(11)に導入して上記原料ガスと熱交換しながらシフト反応を行うように構成されていることを特徴とする変成装置。
2. シフト反応部(10)の変成触媒は、耐熱性を有する貴金属系の触媒であることを特徴とする請求項1記載の変成装置。
3. シフト反応部(10)の変成触媒は、Pt又はPt, Ruの合金を活性金属として用いたものであることを特徴とする請求項2記載の変成装置。
4. (削除)
5. (削除)
6. (削除)
7. (削除)
8. (補正後)シフト反応部(10)の反応熱及び顕熱を輻射により原料ガス通路(3)の原料ガスと熱交換させる熱交換器(15)が設けられていることを特徴とする請求項1記載の変成装置。
9. シフト反応部(10)の改質ガス通路(11)は、改質ガスがシフト反応部

(10)の中心側から外周側に向かって流れるものとされていることを特徴とする請求項8記載の変成装置。

10. シフト反応部(10)における改質ガスの流れ方向下流側部分の原料ガス通路(3)との距離が上流側部分の原料ガス通路(3)との距離よりも大きいことを特徴とする請求項9記載の変成装置。

11. 熱交換器(15)は、原料ガス通路(3)に臨む伝熱フィン(16)を有することを特徴とする請求項8記載の変成装置。

12. 伝熱フィン(16)は原料ガス通路(3)に沿って複数設けられており、  
上記複数の伝熱フィン(16)のシフト反応部(10)における改質ガスの流れ方向上流側のピッチが下流側よりも狭いことを特徴とする請求項11記載の変成装置。

13. (補正後)改質ガス通路(11)に臨む改質ガス側伝熱フィン(21)と、  
原料ガス通路(3)に臨む原料ガス側伝熱フィン(22)とを有していて、シフト反応部(10)の反応熱及び顕熱を原料ガス通路(3)の原料ガスと熱交換させる熱交換器(23)が設けられ、

シフト反応部(10)の変成触媒が少なくとも上記改質ガス側伝熱フィン(21)に塗布又は担持されていることを特徴とする請求項1記載の変成装置。

14. (削除)

15. (削除)

16. (削除)

17. (削除)

1 8 . (削除)

1 9 . (削除)

2 0 . (削除)

2 1 . (削除)

2 2 . (削除)

2 3 . (削除)

## 条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲第 1 項は、改質反応部は外部からの加熱が行われないものであること、原料ガスは炭化水素ガス、酸化剤ガス、水蒸気を含むことを明確にした。

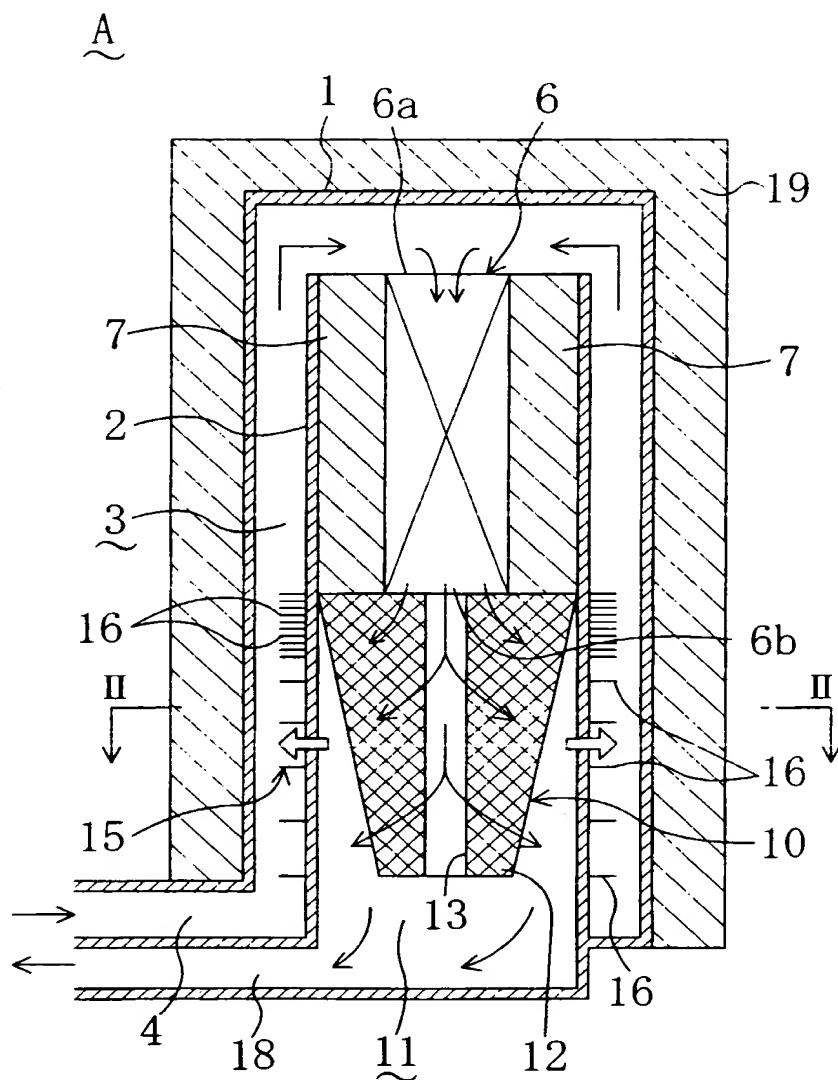
引用例 JP8-231201A、JP10-106606A、EP600621A1&JP6-239601A&US5458857A&DE69309862A&CA2109655A、EP922666A1&W098/00361A1&AU3277097A&CA2259386A では、従来の水蒸気改質 ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ) を主体とした反応では、外部からバーナにより加熱が行われ、その燃焼排ガス及び改質ガスの顕熱をもって水から水蒸気への気化熱及び炭化水素ガスの予熱に用いられている。

本発明は、炭化水素ガス、酸化剤ガス、水蒸気を原料ガスとする場合に、部分酸化を含む反応により、外部からの加熱を行わなくて改質することができる。この外部加熱を行わない改質反応では、水素収率を極力上げるために、 $\text{O}_2/\text{C}$  を下げると（例えば  $\text{O}_2/\text{C} = 0.45$ ）、約  $80^\circ\text{C}$  の原料ガス（炭化水素ガス、酸化剤ガス、水蒸気）を改質可能な温度（例えば  $460^\circ\text{C}$ ）まで予熱する熱量と、改質反応部の出口ガス（例えば  $600^\circ\text{C}$ ）から変成部の温度（例えば  $220^\circ\text{C}$ ）までの顕熱量とが熱量的に一致するので、耐熱性のある変成触媒により  $220^\circ\text{C}$  以上の温度でシフト反応させる場合に、原料ガスと熱交換しながらシフト反応する変成器により、外部加熱が不要となる効果が得られる。



1/11

Fig. 1







2/11

Fig. 2

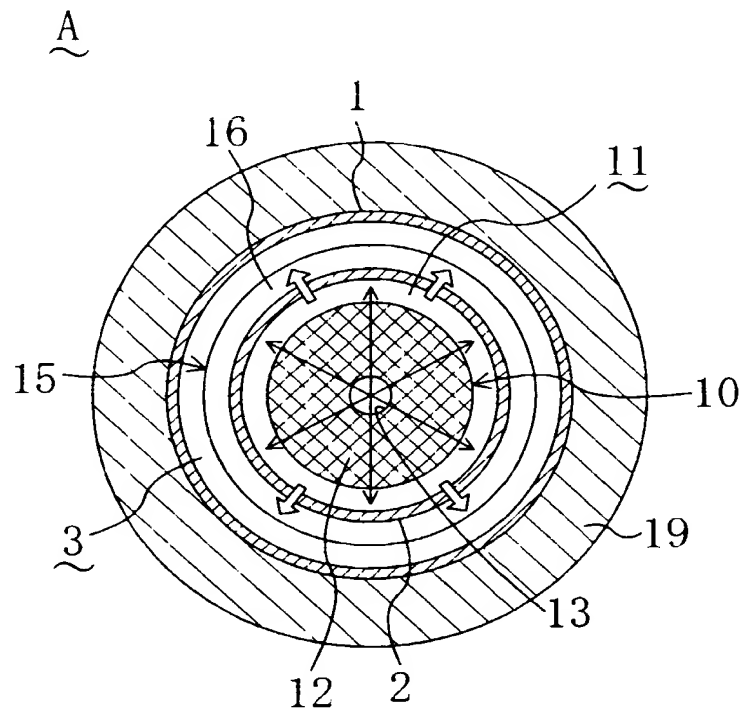




Fig. 3

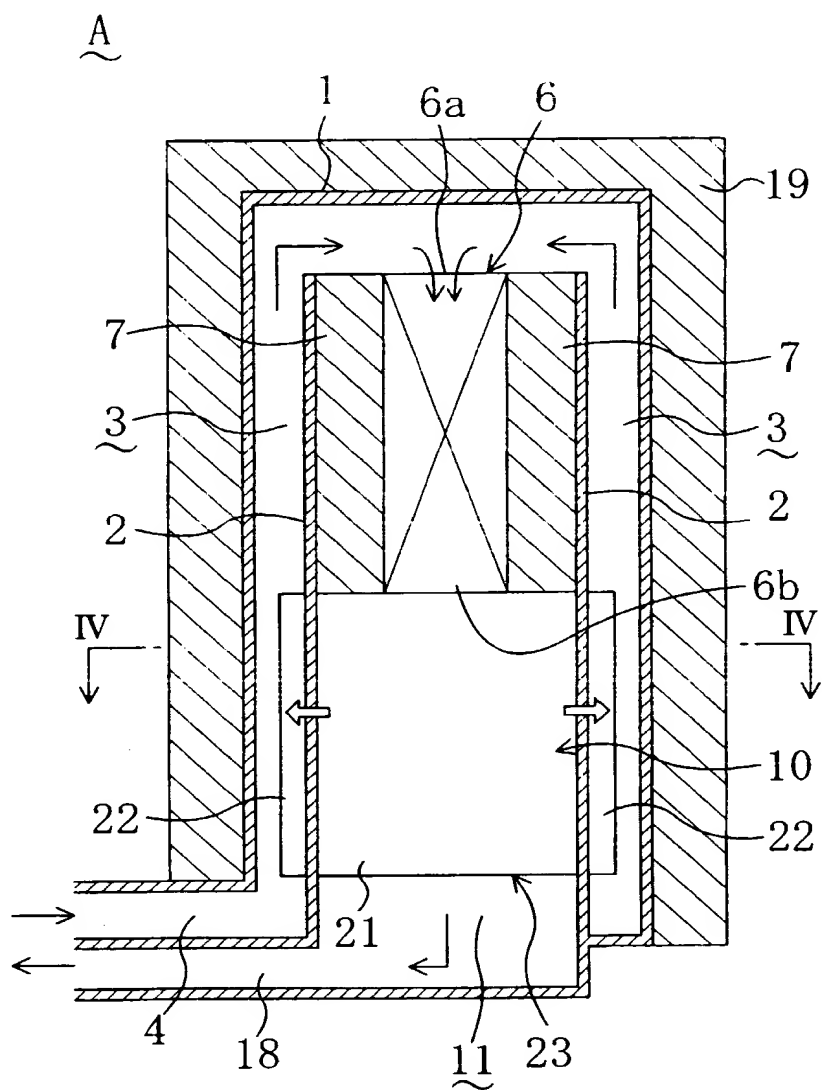
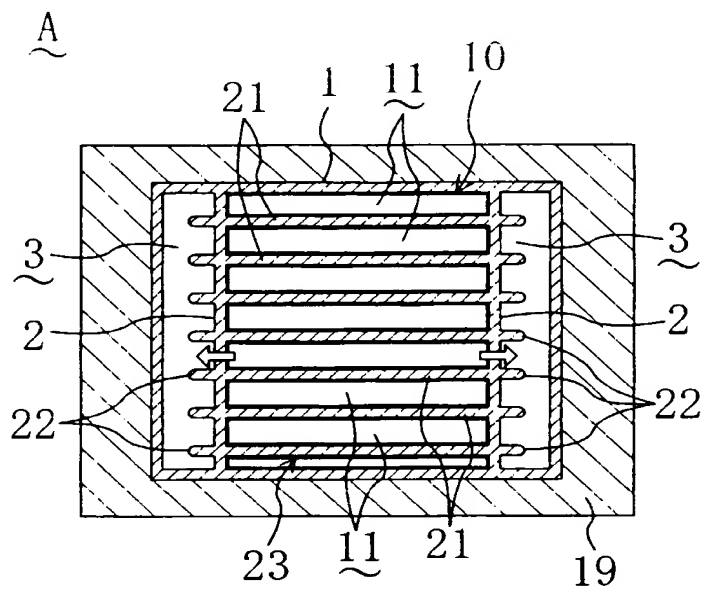




Fig. 4





5/11

Fig. 5

A

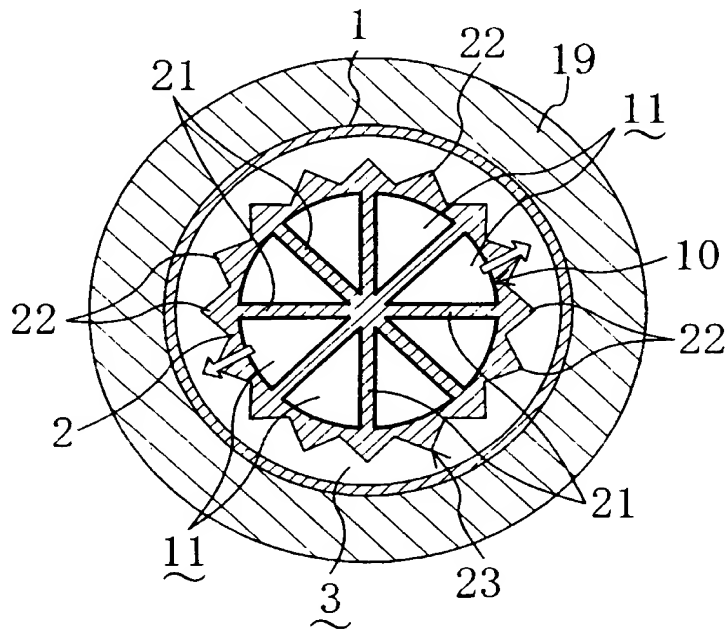
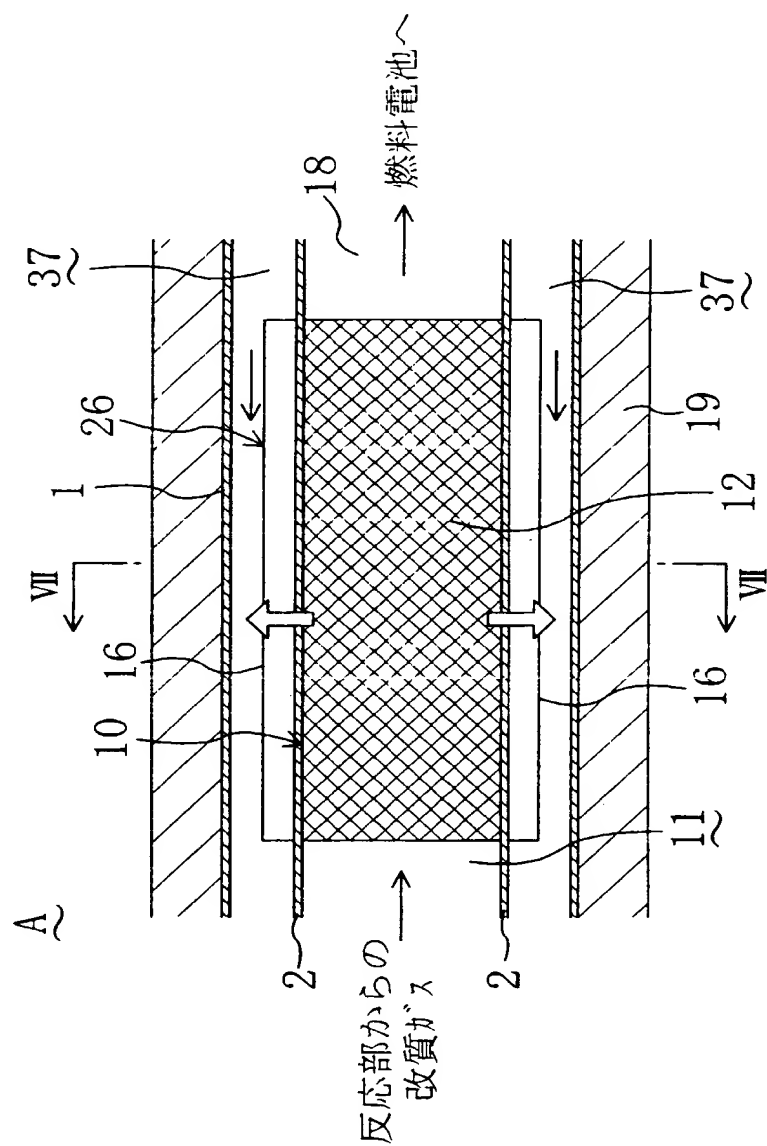






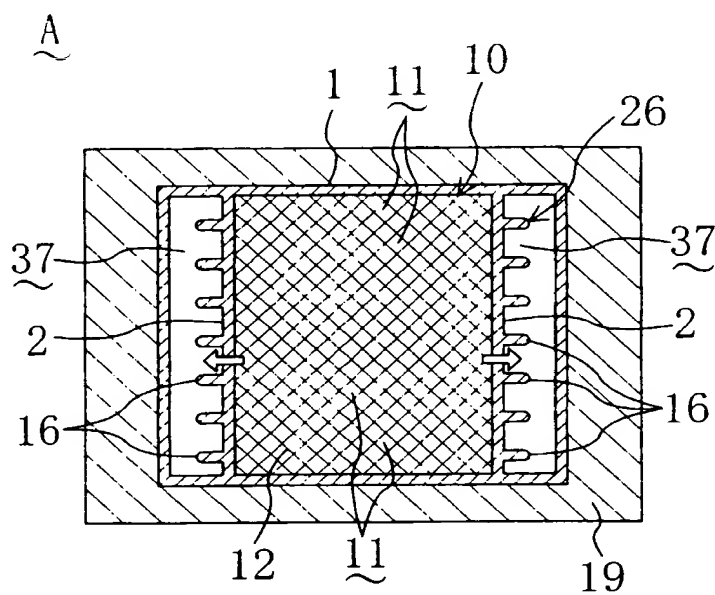
Fig. 6





7/11

Fig. 7





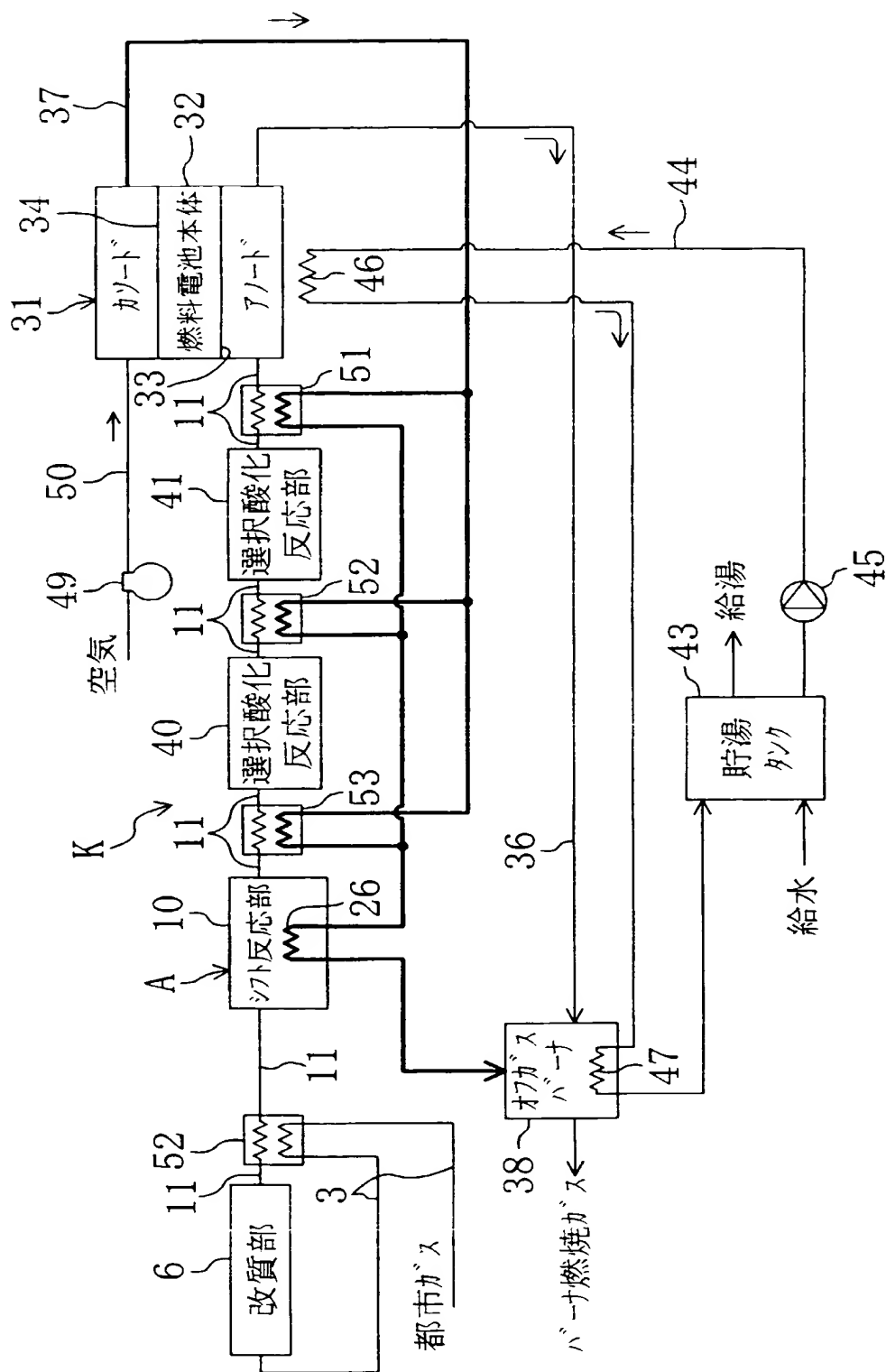
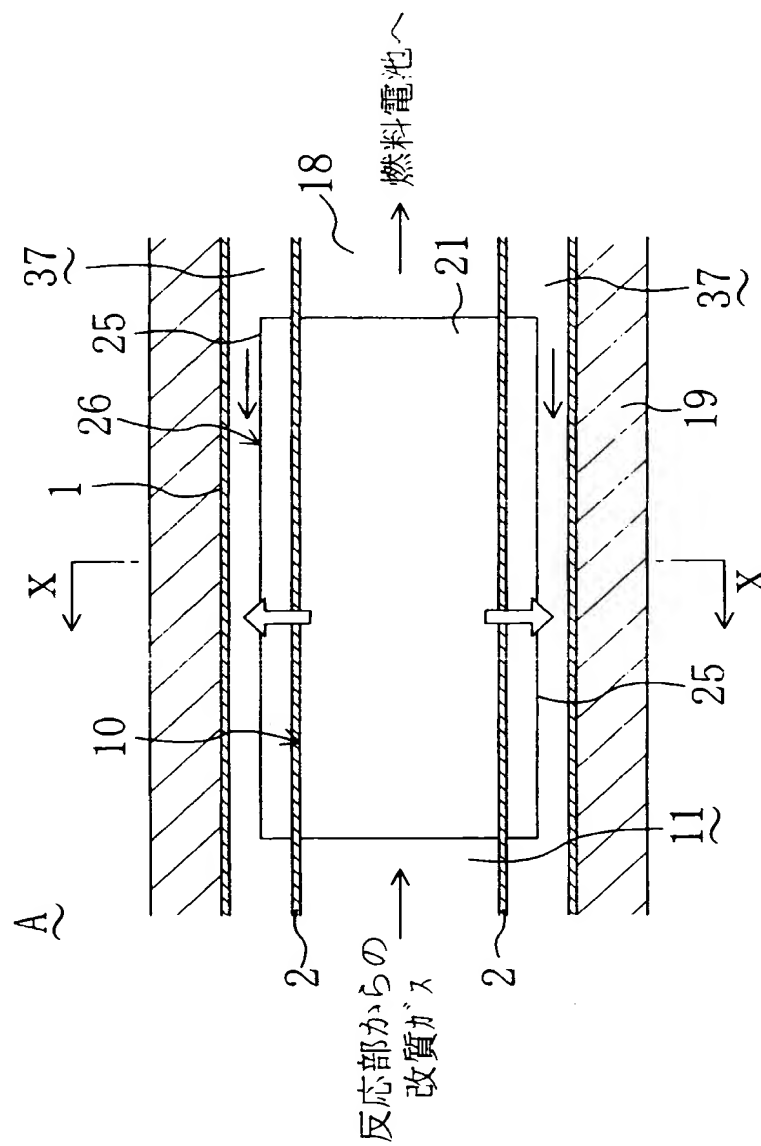
$$\infty$$




Fig. 9

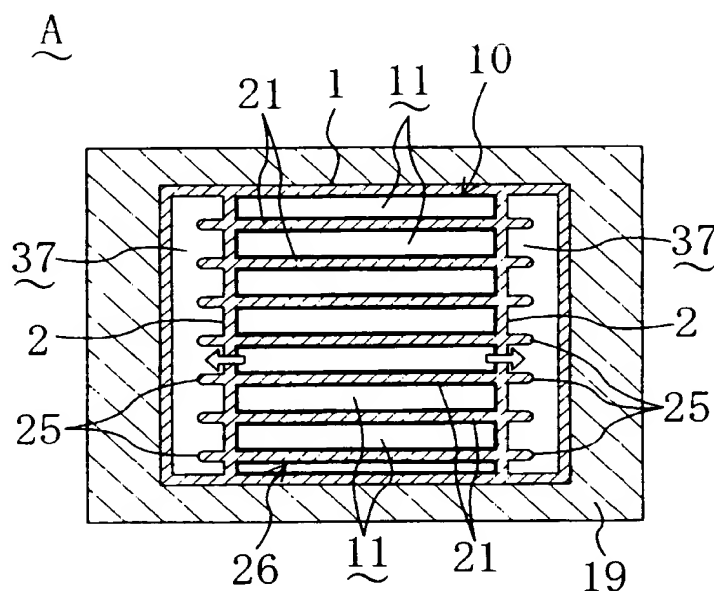






10/11

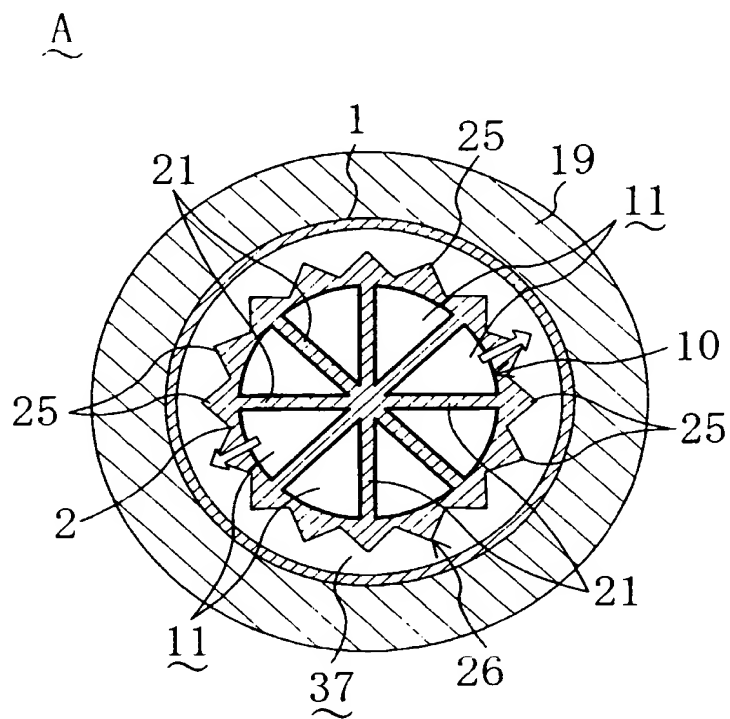
Fig. 10





11/11

Fig. 11





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C01B3/48, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C01B3/32-C01B3/48, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-231201, A (AISIN SEIKI CO., LTD.), 10 September, 1996 (10.09.96), Claims; Par. Nos. [0032] to [0036], [0039] (Family: none)	1, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 21, 22 2-5, 8, 16-20, 23 9, 10, 13
Y	JP, 10-106606, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Claim 1; Par. Nos. [0019], [0058] (Family: none)	1-8, 11, 12, 14-23
Y	EP, 600621, A1 (ROLLS-ROYCE AND ASSOCIATES LIMITED), 08 June, 1994 (08.06.94), Claims; Column 8, lines 22 to 38; Fig. 1 & JP, 6-239601, A Claims; Par. No. [0052]; Fig. 1 & US, 5458857, A & DE, 69309862, A & CA, 2109655, A	1-8, 11, 12, 14-23
Y	EP, 922666, A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD), 16 June, 1999 (16.06.99), example 6; Fig. 6 & WO, 98/00361, A1 example 6; Fig. 6	1-8, 11, 12, 14-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 February, 2001 (06.02.01)

Date of mailing of the international search report  
20 February, 2001 (20.02.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07867

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& AU, 3277097, A & CA, 2259386, A	
A	JP, 11-106204, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99) (Family: none)	1-14
Y	US, 5030440, A (Imperial Chemical Industries PLC), 09 July, 1991 (09.07.91), Column 3, lines 56 to 60 & JP, 2-69301, A page 5, upper right column, lines 2 to 6 & EP, 361648, A1 & DE, 68905891, T & GB, 8817480, A & DK, 363489, A & CN, 1039774, A & CA, 1333212, A	2-5,16-20
Y	JP, 5-237394, A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 17 September, 1993 (17.09.93), Par. No. [0039] (Family: none)	2-5,16-20
Y	EP, 773064, A1 (NESTY OY), 14 May, 1997 (14.05.97), Claim 1 & JP, 9-262477, A Claim 1 & FI, 955397, A	2-5,16-20
Y	JP, 60-181588, A (Nissan Motor Co., Ltd.), 17 September, 1985 (17.09.85) (Family: none)	8
Y	JP, 5-109422, A (Toshiba Corporation), 30 April, 1993 (30.04.93), Par. Nos. [0002] to [0004]	22,23

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B3/48, H01M8/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B3/32-C01B3/48, H01M8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1969-2001年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-231201, A (アイシン精機株式会社) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96), 特許 請求の範囲, 【0032】 - 【0036】, 【0039】 (ファミリーなし)	1, 6, 7, 11, 12,
Y		14, 15, 21, 22
A		2-5, 8, 16-20, 23
Y	JP, 10-106606, A (三洋電機株式会社) 24. 4月. 1998 (24. 04. 98), 請求 項 1, 【0019】, 【0058】 (ファミリーなし)	9, 10, 13
		1-8, 11, 12, 14 -23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 02. 01

国際調査報告の発送日

20.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 600621, A1 (ROLLS-ROYCE AND ASSOCIATES LIMITED) 8. 6月. 1994 (08. 06. 94), 特許請求の範囲, 第8欄第22-38行, 図1 & JP, 6-239601, A 特許請求の範囲, 【0052】, 図1 & US, 5458857, A & DE, 69309862, A & CA, 2109655, A	1-8, 11, 12, 14 -23
Y	EP, 922666, A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD) 16. 6月. 1999 (16. 06. 99) 実施例6, 図6 & WO, 98/00361, A1, 実施例6, 図6 & AU, 3277097, A & CA, 2259386, A	1-8, 11, 12, 14 -23
A	JP, 11-106204, A (三洋電機株式会社) 20. 4月. 1999 (20. 04. 99) (ファミリーなし)	1-14
Y	US, 5030440, A (Imperial Chemical Industries PLC) 9. 7月. 1991 (09. 07. 91), 第3欄第56-60行 & JP, 2-69301, A, 第5頁右上欄第2-6行 & EP, 361648, A1 & DE, 68905891, T & GB, 8817480, A & DK, 363489, A & CN, 1039774, A & CA, 1333212, A	2-5, 16-20
Y	JP, 5-237394, A (荒川化学工業株式会社) 17. 9月. 1993 (17. 09. 93) 【0039】 (ファミリーなし)	2-5, 16-20
Y	EP, 773064, A1 (NESTY OY) 14. 5月. 1997 (14. 05. 97) 請求項1 & JP, 9-262477, A, 請求項1 & FI, 955397, A	2-5, 16-20
Y	JP, 60-181588, A (日産自動車) 17. 9月. 1985 (17. 09. 85) 全文 (ファミリーなし)	8
Y	JP, 5-109422, A (株式会社東芝) 30. 4月. 1993 (30. 04. 93) 【0002】 - 【0004】 (ファミリーなし)	22, 23



PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 D00-I-183-CT1	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/07867	国際出願日 (日.月.年) 08.11.00	優先日 (日.月.年) 28.12.99
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B3/48, H01M8/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B3/32-C01B3/48, H01M8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1969-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-231201, A (アイソ精機株式会社) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96), 特許 請求の範囲, 【0032】 - 【0036】, 【0039】 (ファミリーなし)	1, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 21, 22
Y		2-5, 8, 16-20, 23
A		9, 10, 13
Y	JP, 10-106606, A (三洋電機株式会社) 24. 4月. 1998 (24. 04. 98), 請求 項 1, 【0019】, 【0058】 (ファミリーなし)	1-8, 11, 12, 14 -23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 02. 01

国際調査報告の発送日

20.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 600621, A1 (ROLLS-ROYCE AND ASSOCIATES LIMITED) 8. 6月. 1994 (08. 06. 94), 特許請求の範囲, 第8欄第22-38行, 図1 & JP, 6-239601, A 特許請求の範囲, 【0052】, 図1 & US, 5458857, A & DE, 69309862, A & CA, 2109655, A	1-8, 11, 12, 14 -23
Y	EP, 922666, A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD) 16. 6月. 1999 (16. 06. 99) 実施例6, 図6 & WO, 98/00361, A1, 実施例6, 図6 & AU, 3277097, A & CA, 2259386, A	1-8, 11, 12, 14 -23
A	JP, 11-106204, A (三洋電機株式会社) 20. 4月. 1999 (20. 04. 99) (ファミリーなし)	1-14
Y	US, 5030440, A (Imperial Chemical Industries PLC) 9. 7月. 1991 (09. 07. 91), 第3欄第56-60行 & JP, 2-69301, A, 第5頁右上欄第2-6行 & EP, 361648, A1 & DE, 68905891, T & GB, 8817480, A & DK, 363489, A & CN, 1039774, A & CA, 1333212, A	2-5, 16-20
Y	JP, 5-237394, A (荒川化学工業株式会社) 17. 9月. 1993 (17. 09. 93) 【0039】 (ファミリーなし)	2-5, 16-20
Y	EP, 773064, A1 (NESTY OY) 14. 5月. 1997 (14. 05. 97) 請求項1 & JP, 9-262477, A, 請求項1 & FI, 955397, A	2-5, 16-20
Y	JP, 60-181588, A (日産自動車) 17. 9月. 1985 (17. 09. 85) 全文 (ファミリーなし)	8
Y	JP, 5-109422, A (株式会社東芝) 30. 4月. 1993 (30. 04. 93) 【0002】 - 【0004】 (ファミリーなし)	22, 23



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B3/48, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B3/32-C01B3/48, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-231201, A (AISIN SEIKI CO., LTD.), 10 September, 1996 (10.09.96),	1, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 21, 22
Y	Claims; Par. Nos. [0032] to [0036], [0039] (Family: none)	2-5, 8, 16-20, 23
A		9, 10, 13
Y	JP, 10-106606, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Claim 1; Par. Nos. [0019], [0058] (Family: none)	1-8, 11, 12, 14-23
Y	EP, 600621, A1 (ROLLS-ROYCE AND ASSOCIATES LIMITED), 08 June, 1994 (08.06.94), Claims; Column 8, lines 22 to 38; Fig. 1 & JP, 6-239601, A Claims; Par. No. [0052]; Fig. 1 & US, 5458857, A & DE, 69309862, A & CA, 2109655, A	1-8, 11, 12, 14-23
Y	EP, 922666, A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD), 16 June, 1999 (16.06.99), example 6; Fig. 6 & WO, 98/00361, A1 example 6; Fig. 6	1-8, 11, 12, 14-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 February, 2001 (06.02.01)

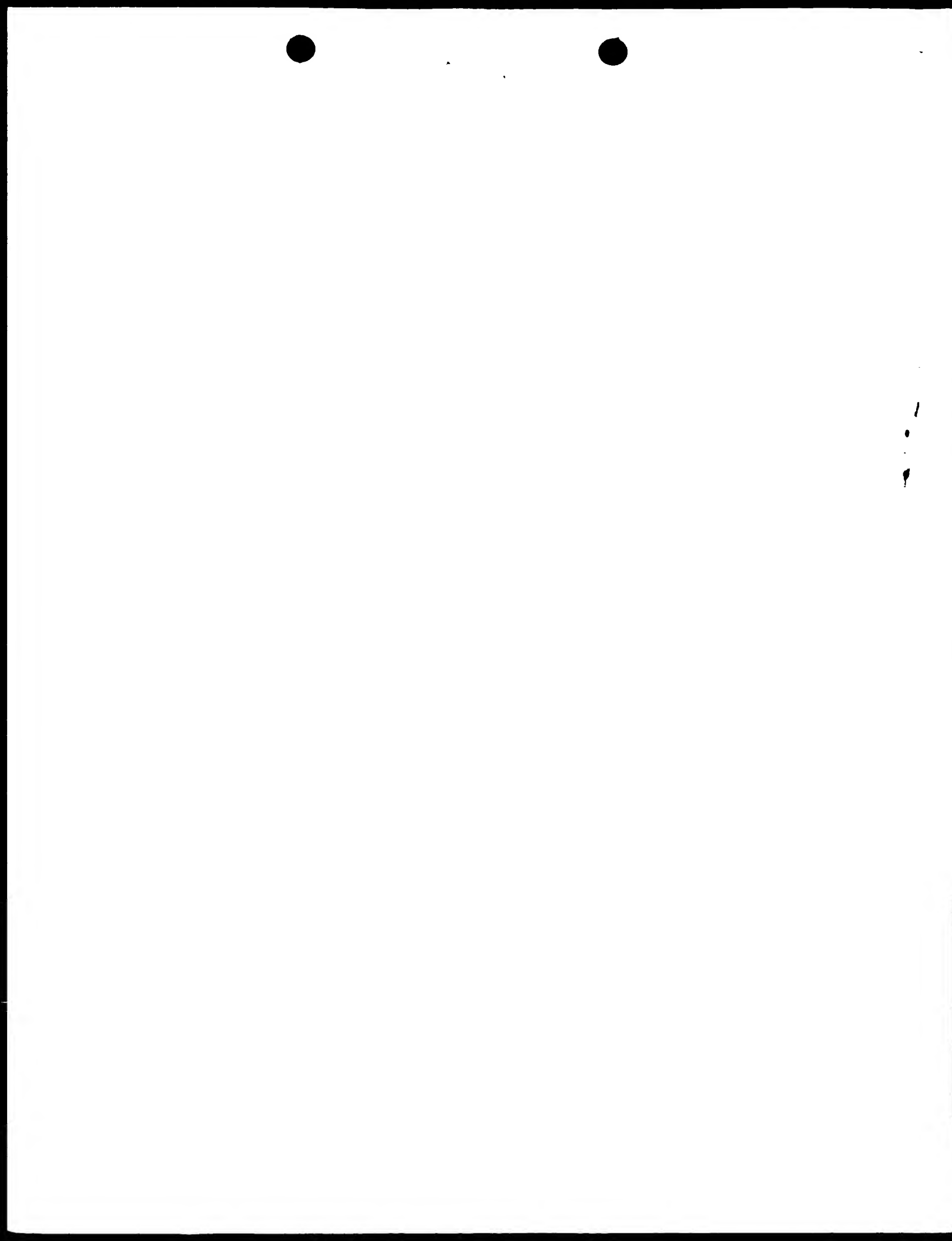
Date of mailing of the international search report  
20 February, 2001 (20.02.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07867

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
	& AU, 3277097, A      & CA, 2259386, A	
A	JP, 11-106204, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99) (Family: none)	1-14
Y	US, 5030440, A (Imperial Chemical Industries PLC), 09 July, 1991 (09.07.91), Column 3, lines 56 to 60 & JP, 2-69301, A page 5, upper right column, lines 2 to 6 & EP, 361648, A1      & DE, 68905891, T & GB, 8817480, A      & DK, 363489, A & CN, 1039774, A      & CA, 1333212, A	2-5, 16-20
Y	JP, 5-237394, A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 17 September, 1993 (17.09.93), Par. No. [0039] (Family: none)	2-5, 16-20
Y	EP, 773064, A1 (NESTY OY), 14 May, 1997 (14.05.97), Claim 1 & JP, 9-262477, A Claim 1 & FI, 955397, A	2-5, 16-20
Y	JP, 60-181588, A (Nissan Motor Co., Ltd.), 17 September, 1985 (17.09.85) (Family: none)	8
Y	JP, 5-109422, A (Toshiba Corporation), 30 April, 1993 (30.04.93), Par. Nos. [0002] to [0004]	22, 23



1  
2  
3  
4

## CLAIMS

1. A shift conversion unit having a shift reaction section (10) for causing hydrogen-rich reformed gas produced by reaction including partial oxidation of feed gas in a reforming reaction section (6) to undergo shift conversion by water gas shift reaction with shift conversion catalyst, characterized in that

the shift reaction section (10) is arranged to introduce the reformed gas from the reforming reaction section (6) directly into a reformed gas passage (11) and effect the shift reaction while heat-exchanging the reformed gas with the feed gas.

2. The shift conversion unit of Claim 1, characterized in that the shift conversion catalyst of the shift reaction section (10) is noble metal catalyst with heat resistance.

3. The shift conversion unit of Claim 2, characterized in that the shift conversion catalyst of the shift reaction section (10) is catalyst in which Pt, Pt alloy or Ru alloy is used as active metal.

4. The shift conversion unit of Claim 2, characterized in that the shift conversion catalyst of the shift reaction section (10) is applied to or supported on porous material.



5. The shift conversion unit of Claim 4, characterized in that the porous material is of either foam metal, cordierite or ceramics.

5 6. The shift conversion unit of Claim 1, characterized in that a feed gas passage (3) for supplying the feed gas to the reforming reaction section (6) is provided in the vicinity of the shift reaction section (10).

10 7. The shift conversion unit of Claim 6, characterized in that the shift reaction section (10) and the feed gas passage (3) are integrally formed in a housing (1).

8. The shift conversion unit of Claim 6, characterized in  
15 that a heat exchanger (15) is provided for exchanging heat of reaction and sensible heat in the shift reaction section (10) with heat of the feed gas in the feed gas passage (3) by heat radiation.

20 9. The shift conversion unit of Claim 8, characterized in that the reformed gas passage (11) of the shift reaction section (10) is formed so that the reformed gas flows from the center side toward the outer peripheral side of the shift reaction section (10).

25

10. The shift conversion unit of Claim 9, characterized in that the distance of portion of the shift reaction section



(10) located downstream in a direction of flow of the reformed gas to the feed gas passage (3) is larger than that of portion of the shift reaction section (10) located upstream in the direction of flow of the reformed gas to the feed gas passage (3).

11. The shift conversion unit of Claim 8, characterized in that the heat exchanger (15) includes a heat transfer fin (16) presented to the feed gas passage (3).

10

12. The shift conversion unit of Claim 11, characterized in that

a plurality of said heat transfer fins (16) are provided along the feed gas passage (3), and

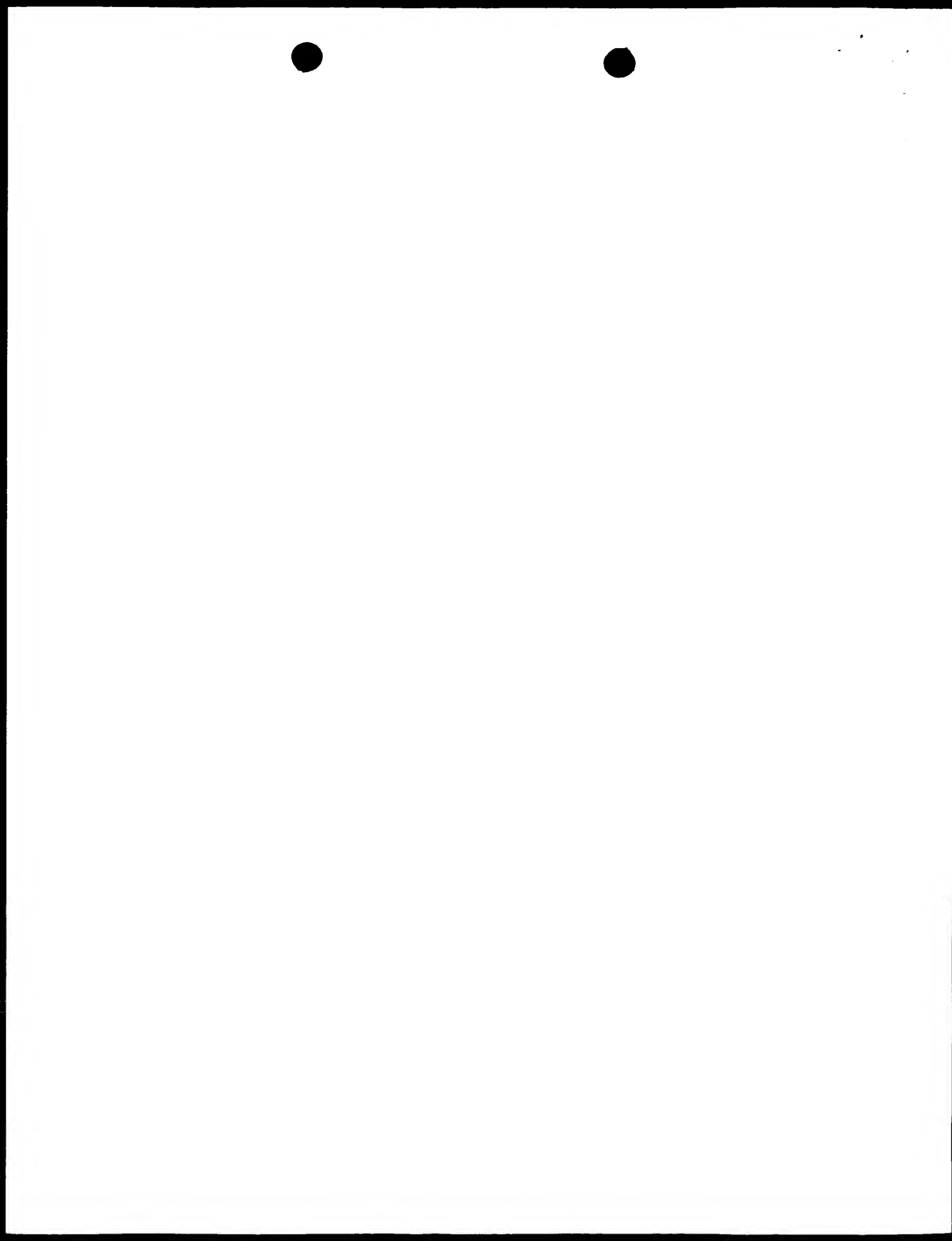
15

the pitch of some of the heat transfer fins (16) located upstream in the direction of flow of the reformed gas in the shift reaction section (10) is smaller than that of some of the heat transfer fins (16) located downstream in the direction of flow of the reformed gas.

20

13. The shift conversion unit of Claim 7, characterized in that

a heat exchanger (23) is provided which includes a reformed gas side heat transfer fin (21) presented to the reformed gas passage (11) and a feed gas side heat transfer fin (22) presented to the feed gas passage (3) and exchanges heat of reaction and sensible heat in the shift reaction





section (10) with heat of the feed gas in the feed gas passage (3), and

the shift conversion catalyst of the shift reaction section (10) is applied to or supported on at least the  
5 reformed gas side heat transfer fin (21).

14. The shift conversion unit of Claim 7, characterized in that the reforming reaction section (6), the feed gas passage (3) and the shift reaction section (10) are integrally  
10 provided in a housing (1).

15. A shift conversion unit having a shift reaction section (10) for causing hydrogen-rich reformed gas produced by reaction including partial oxidation of feed gas in a  
15 reforming reaction section (6) to undergo shift conversion by water gas shift reaction with shift conversion catalyst, characterized in that

the shift reaction section (10) is arranged to effect the shift reaction while heat-exchanging the reformed gas  
20 from the reforming reaction section (6) with heat recovery gas.

16. The shift conversion unit of Claim 15, characterized in that the shift conversion catalyst of the shift reaction  
25 section (10) is noble metal catalyst with heat resistance.

17. The shift conversion unit of Claim 16, characterized in



that the shift conversion catalyst of the shift reaction section (10) is catalyst in which Pt, Pt alloy or Ru alloy is used as active metal.

5 18. The shift conversion unit of Claim 16, characterized in that the shift conversion catalyst of the shift reaction section (10) is applied to or supported on porous material.

19. The shift conversion unit of Claim 18, characterized in  
10 that the porous material is of either foam metal, cordierite or ceramics.

20. The shift conversion unit of Claim 16, characterized in that the shift conversion catalyst of the shift reaction  
15 section (10) is applied to or supported on a catalyst support of metal.

21. The shift conversion unit of any one of Claims 15 to 20,  
characterized in that a heat recovery gas passage (37)  
20 through which the heat recovery gas flows is provided in the vicinity of the catalyst support.

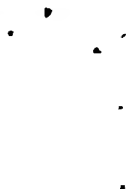
22. The shift conversion unit of any one of Claims 15 to 21,  
characterized in that the heat recovery gas is air.

25

23. The shift conversion unit of any one of Claims 15 to 21,  
characterized in that the heat recovery gas is off-gas from



an oxygen electrode (34) of a fuel cell (31).



1. (補正後) 外部からの加熱が行われない改質反応部(6)で、炭化水素ガス、酸化剤ガス、水蒸気を含む原料ガスから部分酸化を含む反応により生成された水素リッチな改質ガスを変成触媒により水性ガスシフト反応させて変成するシフト反応部(10)を有する変成装置であって、  
上記シフト反応部(10)は、上記改質反応部(6)からの改質ガスを直接に改質ガス通路(11)に導入して上記原料ガスと熱交換しながらシフト反応を行うように構成されていることを特徴とする変成装置。
2. シフト反応部(10)の変成触媒は、耐熱性を有する貴金属系の触媒であることを特徴とする請求項1記載の変成装置。
3. シフト反応部(10)の変成触媒は、Pt又はPt, Ruの合金を活性金属として用いたものであることを特徴とする請求項2記載の変成装置。
4. (削除)
5. (削除)
6. (削除)
7. (削除)
8. (補正後) シフト反応部(10)の反応熱及び顕熱を輻射により原料ガス通路(3)の原料ガスと熱交換させる熱交換器(15)が設けられていることを特徴とする請求項1記載の変成装置。
9. シフト反応部(10)の改質ガス通路(11)は、改質ガスがシフト反応部





(10)の中心側から外周側に向かって流れるものとされていることを特徴とする請求項8記載の変成装置。

10. シフト反応部(10)における改質ガスの流れ方向下流側部分の原料ガス通路(3)との距離が上流側部分の原料ガス通路(3)との距離よりも大きいことを特徴とする請求項9記載の変成装置。

11. 熱交換器(15)は、原料ガス通路(3)に臨む伝熱フィン(16)を有することを特徴とする請求項8記載の変成装置。

12. 伝熱フィン(16)は原料ガス通路(3)に沿って複数設けられており、  
上記複数の伝熱フィン(16)のシフト反応部(10)における改質ガスの流れ方向上流側のピッチが下流側よりも狭いことを特徴とする請求項11記載の変成装置。

13. (補正後)改質ガス通路(11)に臨む改質ガス側伝熱フィン(21)と、原料ガス通路(3)に臨む原料ガス側伝熱フィン(22)とを有していて、シフト反応部(10)の反応熱及び顕熱を原料ガス通路(3)の原料ガスと熱交換させる熱交換器(23)が設けられ、

シフト反応部(10)の変成触媒が少なくとも上記改質ガス側伝熱フィン(21)に塗布又は担持されていることを特徴とする請求項1記載の変成装置。

14. (削除)

15. (削除)

16. (削除)

17. (削除)



1 8 . ( 削 除 )

1 9 . ( 削 除 )

2 0 . ( 削 除 )

2 1 . ( 削 除 )

2 2 . ( 削 除 )

2 3 . ( 削 除 )



## 条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 1 項は、改質反応部は外部からの加熱が行われないものであること、原料ガスは炭化水素ガス、酸化剤ガス、水蒸気を含むことを明確にした。

引用例 JP8-231201A、JP10-106606A、EP600621A1&JP6-239601A&US5458857A&DE69309862A&CA2109655A、EP922666A1&W098/00361A1&AU3277097A&CA2259386A では、従来の水蒸気改質 ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ) を主体とした反応では、外部からバーナにより加熱が行われ、その燃焼排ガス及び改質ガスの顕熱をもって水から水蒸気への気化熱及び炭化水素ガスの予熱に用いられている。

本発明は、炭化水素ガス、酸化剤ガス、水蒸気を原料ガスとする場合に、部分酸化を含む反応により、外部からの加熱を行わなくて改質することができる。この外部加熱を行わない改質反応では、水素収率を極力上げるために、 $\text{O}_2/\text{C}$  を下げると（例えば  $\text{O}_2/\text{C} = 0.45$ ）、約  $80^\circ\text{C}$  の原料ガス（炭化水素ガス、酸化剤ガス、水蒸気）を改質可能な温度（例えば  $460^\circ\text{C}$ ）まで予熱する熱量と、改質反応部の出口ガス（例えば  $600^\circ\text{C}$ ）から変成部の温度（例えば  $220^\circ\text{C}$ ）までの顕熱量とが熱量的に一致するので、耐熱性のある変成触媒により  $220^\circ\text{C}$  以上の温度でシフト反応させる場合に、原料ガスと熱交換しながらシフト反応する変成器により、外部加熱が不要となる効果が得られる。

